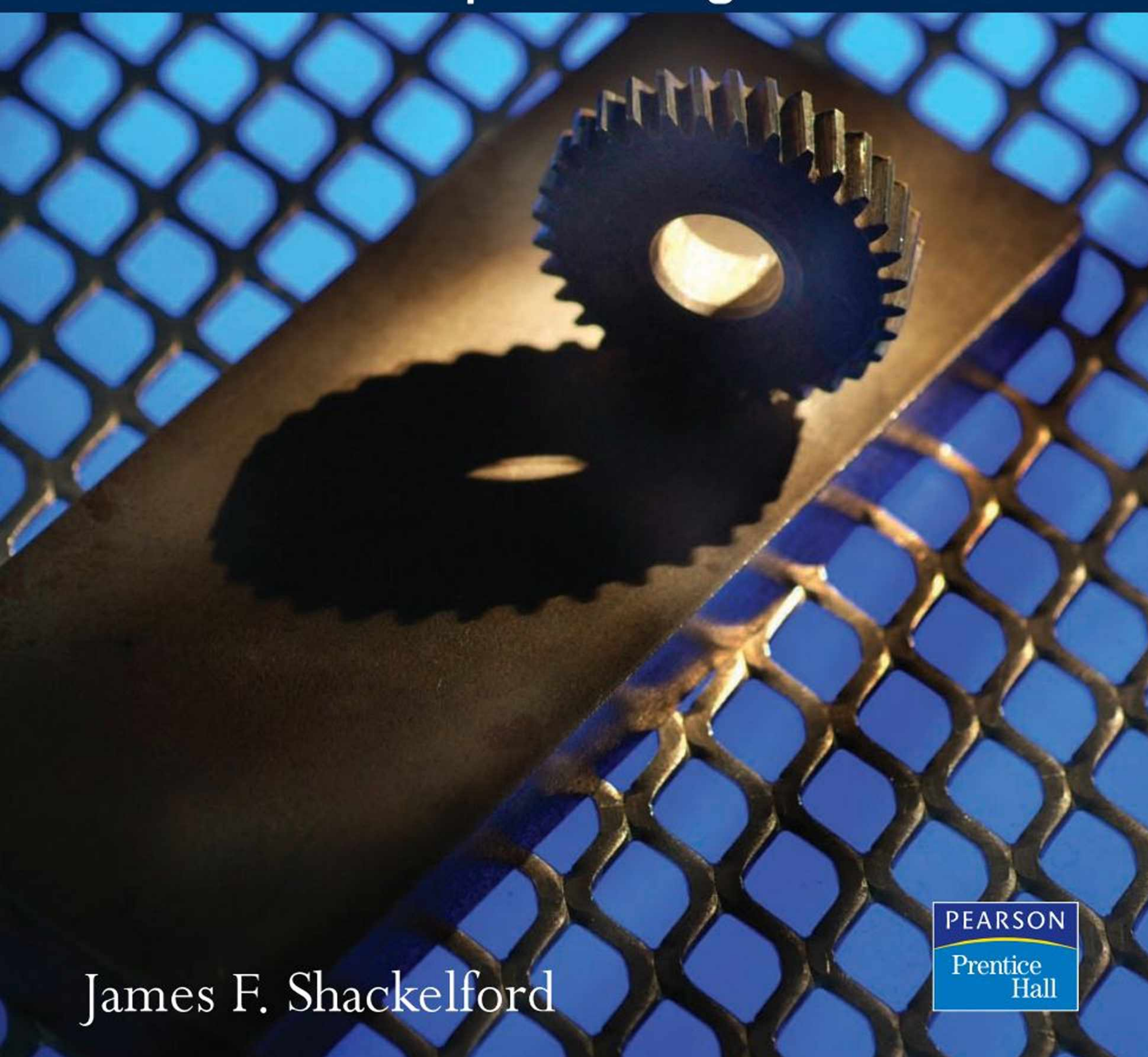
Incluye 2 CD-ROM

6ª edición

Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros



James F. Shackelford

PEARSON
Prentice Hall

CONSTANTES Y FACTORES DE CONVERSIÓN

Constantes

Número de Avogadro, N_A	0.6023×10^{24} mol^{-1}
Unidad de masa atómica (amu)	1.661×10^{-24} g
Permitividad eléctrica del vacío, ε_0	8.854×10^{-12} C/(V · m)
Masa del electrón	0.9110×10^{-27} g
Carga elemental, e	0.1602×10^{-18} C
Constante de los gases, R	8.314 J/(mol · K)
	1.987 cal/(mol · K)
Constante de Boltzmann, k	13.81×10^{-24} J/K
	86.20×10^{-6} eV/K
Constante de Planck, h	0.6626×10^{-33} J · s
Velocidad de la luz (en el vacío), c	0.2998×10^{9} m/s
Magnetón de Bohr, μ_B	9.274×10^{-24} A · m^2

Prefijos SI

giga, G	10^9
mega, M	10^6
kilo, k	10^3
milli, m	10^{-3}
micro, μ	10^{-6}
nano, n	10^{-9}
pico, p	10^{-12}

Factores de conversión

Longitud	1 metro	$= 10^{10}$ Å $= 10^9$ nm
		= 3.281 ft
		= 39.37 in.
Masa	1 kilogramo	= 2.205 lb_m
Fuerza	1 newton	= 0.2248 lb_f
Presión	1 pascal	= 1 N/m^2
		$= 0.1019 \times 10^{-6}$ kg_f/mm^2
		$= 9.869 \times 10^{-6}$ atm
		$= 0.1450 \times 10^{-3}$ lb_f/in.^{2}
Viscosidad	1 Pa · s	= 10 poise
Energía	1 julio	= 1 W · s
		= 1 N · m
		= 1 V · C
		= 0.2389 cal
		$= 6.242 \times 10^{18}$ eV
		= 0.7377 ft lb_f
Temperatura	°C	= K − 273
		= (°F − 32)/1.8
Corriente eléctrica	1 amperio	= 1 C/s
		= 1 V/Ω

TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

I A																	0
1 **H** 1.008	II A											III A	IV A	V A	VI A	VII A	2 **He** 4.003
3 **Li** 6.941	4 **Be** 9.012											5 **B** 10.81	6 **C** 12.01	7 **N** 14.01	8 **O** 16.00	9 **F** 19.00	10 **Ne** 20.18
11 **Na** 22.99	12 **Mg** 24.31	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B	13 **Al** 26.98	14 **Si** 28.09	15 **P** 30.97	16 **S** 32.06	17 **Cl** 35.45	18 **Ar** 39.95
19 **K** 39.10	20 **Ca** 40.08	21 **Sc** 44.96	22 **Ti** 47.90	23 **V** 50.94	24 **Cr** 52.00	25 **Mn** 54.94	26 **Fe** 55.85	27 **Co** 58.93	28 **Ni** 58.71	29 **Cu** 63.55	30 **Zn** 65.38	31 **Ga** 69.72	32 **Ge** 72.59	33 **As** 74.92	34 **Se** 78.96	35 **Br** 79.90	36 **Kr** 83.80
37 **Rb** 85.47	38 **Sr** 87.62	39 **Y** 88.91	40 **Zr** 91.22	41 **Nb** 92.91	42 **Mo** 95.94	43 **Tc** 98.91	44 **Ru** 101.07	45 **Rb** 102.91	46 **Pd** 106.4	47 **Ag** 107.87	48 **Cd** 112.4	49 **In** 114.82	50 **Sn** 118.69	51 **Sb** 121.75	52 **Te** 127.60	53 **I** 126.90	54 **Kr** 131.3
55 **Cs** 132.91	56 **Ba** 137.33	57 **La** 138.91	72 **Hf** 178.49	73 **Ta** 180.95	74 **W** 183.85	75 **Re** 186.2	76 **Os** 190.2	77 **Ir** 192.22	78 **Pt** 195.09	79 **Au** 197.97	80 **Hg** 200.59	81 **Tl** 204.37	82 **Pb** 207.2	83 **Bi** 208.98	84 **Po** (210)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
87 **Fr** (223)	88 **Ra** 226.03	89 **Ac** (227)	104 **Rf** (261)	105 **Db** (262)	106 **Sg** (266)												

58 **Ce** 140.12	59 **Pr** 140.91	60 **Nd** 144.24	61 **Pm** (145)	62 **Sm** 150.4	63 **Eu** 151.96	64 **Gd** 157.25	65 **Tb** 158.93	66 **Dy** 162.50	67 **Ho** 164.93	68 **Er** 167.26	69 **Tm** 168.93	70 **Yb** 173.04	71 **Lu** 174.97
90 **Th** 232.04	91 **Pa** 231.04	92 **U** 238.03	93 **Np** 237.05	94 **Pu** (244)	95 **Am** (243)	9 **Cm** (247)	69 **Bk** (247)	79 **Cf** (251)	899 **Es** (254)	100 **Fm** (257)	101 **Md** (258)	102 **No** (259)	103 **Lr** (260)

RADIO ATÓMICO Y RADIO IÓNICO DE LOS ELEMENTOS QUÍMICOS[a]

Número atómico	Símbolo	Radio atómico (nm)	Ion	Radio iónico (nm)
3	Li	0.152	Li^{+}	0.078
4	Be	0.114	Be^{2+}	0.054
5	B	0.097	B^{3+}	0.02
6	C	0.077	C^{4+}	<0.02
7	N	0.071	N^{5+}	0.01-0.02
8	O	0.060	O^{2+}	0.132
9	F	—	F^{-}	0.133
11	Na	0.186	Na^{+}	0.098
12	Mg	0.160	Mg^{2+}	0.078
13	Al	0.143	Al^{3+}	0.057
14	Si	0.117	Si^{4+}	0.039
15	P	0.109	P^{5+}	0.03-0.04
16	S	0.106	S^{2-}	0.174
17	Cl	0.107	Cl^{-}	0.181
19	K	0.231	K^{+}	0.133
20	Ca	0.197	Ca^{2+}	0.106
21	Sc	0.160	Sc^{2+}	0.083
22	Ti	0.147	Ti^{4+}	0.064
23	V	0.132	V^{4+}	0.061
24	Cr	0.125	Cr^{3+}	0.064
25	Mn	0.112	Mn^{2+}	0.091
26	Fe	0.124	Fe^{2+}	0.087
27	Co	0.125	Co^{2+}	0.082
28	Ni	0.125	Ni^{2+}	0.078
29	Cu	0.128	Cu^{+}	0.096
30	Zn	0.133	Zn^{2+}	0.083
31	Ga	0.135	Ga^{3+}	0.062
32	Ge	0.122	Ge^{4+}	0.044
35	Br	0.119	Br^{-}	0.196
39	Y	0.181	Y^{3+}	0.106
40	Zr	0.158	Zr^{4+}	0.087
41	Nb	0.143	Nb^{4+}	0.074
42	Mo	0.136	Mo^{4+}	0.068
46	Pd	0.137	Pd^{2+}	0.050
47	Ag	0.144	Ag^{+}	0.113
48	Cd	0.150	Cd^{2+}	0.103
50	Sn	0.158	Sn^{4-}	0.074
53	I	0.136	I^{-}	0.220
55	Cs	0.265	Cs^{+}	0.165
56	Ba	0.217	Ba^{2+}	0.143
74	W	0.137	W^{4+}	0.068
78	Pt	0.138	Pt^{2+}	0.052
79	Au	0.144	Au^{+}	0.137
80	Hg	0.150	Hg^{2+}	0.112
82	Pb	0.175	Pb^{2+}	0.132
92	U	0.138	U^{4+}	0.105

[a] Para completar la lista, *véase* el Apéndice 2.

Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros

Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros

Sexta edición

JAMES F. SHACKELFORD
University of California, Davis

Traducción, adaptación y revisión técnica
Alfredo Güemes
Nuria Martín
ETSI Aeronáuticos
Universidad Politécnica de Madrid



Madrid • México • Santafé de Bogotá • Buenos Aires • Caracas • Lima • Montevideo
San Juan • San José • Santiago • São Paulo • White Plains

Datos de catalogación bibliográfica

INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA DE MATERIALES PARA INGENIEROS
James F. Shackelford

PEARSON EDUCACIÓN, S.A., Madrid, 2005

ISBN: 978-84-205-4451-9
Materia: Ingeniería, 62

Formato 195 × 250 mm Páginas: 872

INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA DE MATERIALES PARA INGENIEROS
James F. Shackelford

ISBN: 978-84-205-4451-9
Depósito legal: M-15.391-2007

Última reimpresión: 2007

PEARSON PRENTICE HALL es un sello editorial autorizado de PEARSON EDUCACIÓN, S.A.

Authorized translation from the English language edition, entitled INTRODUCTION TO MATERIALS SCIENCE FOR ENGINEERS, 6th Edition by SHACKERLFORD, JAMES, F., published by Pearson Education, Inc, publishing as Prentice Hall, Copyright © 2005.
ISBN 0-13-142486-6

Equipo editorial:
Editor: Miguel Martín-Romo
Técnico editorial: Marta Caicoya

Equipo de producción:
Director: José Antonio Clares
Técnico: José Antonio Hernán

Diseño de cubierta: Equipo de diseño de Pearson Educación, S.A.

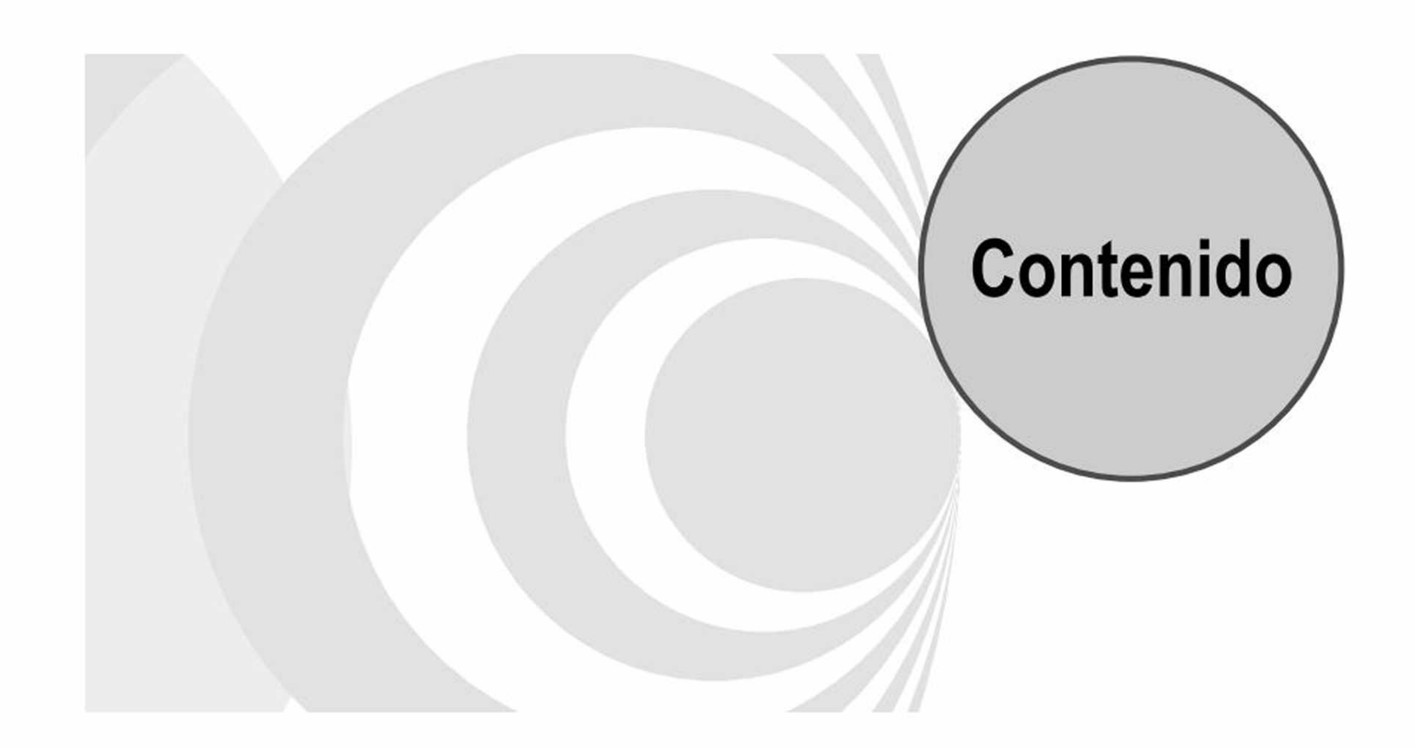
Composición: COPIBOOK, S.L.

IMPRESO EN MÉXICO - PRINTED IN MEXICO

Este libro ha sido impreso con papel y tintas ecológicos



Dedicado a Penelope y Scott



Contenido

Prefacio xvii

Capítulo 1. Materiales para ingeniería 1

1.1. El mundo de material 2
1.2. Ciencia e ingeniería de materiales 4
1.3. Tipos de materiales 4
Metales 4
Cerámicos y vidrios 6
Polímeros 10
Materiales compuestos 11
Semiconductores 12
1.4. De la estructura a las propiedades 14
1.5. Procesado de materiales 16
1.3. Selección de materiales 17
Resumen 19
Términos clave 19
Referencias 20

PARTE I

FUNDAMENTOS

Capítulo 2. El enlace atómico 23

2.1. Estructura atómica 24

2.2. El enlace iónico 30
Número de coordinación 35
2.3. El enlace covalente 41
2.4. El enlace metálico 47
2.5. El enlace secundario o de Van der Waals 50
2.6. Materiales: Clasificación en función del tipo de enlace 53
Resumen 54
Términos clave 55
Referencias 56
Problemas 56

Capítulo 3. Estructura cristalina: perfección 61

3.1. Siete sistemas y catorce redes 62
3.2. Estructuras metálicas 66
3.3. Estructuras cerámicas 70
3.4. Estructuras poliméricas 79
3.5. Estructuras semiconductoras 82
3.6. Posiciones, direcciones y planos de la red 86
3.7. Difracción de rayos X 98
Resumen 106
Términos clave 107
Referencias 108
Problemas 108

Capítulo 4. Defectos cristalinos y estructura no cristalina: imperfección 113

4.1. La solución sólida: imperfección química 114
4.2. Defectos puntuales: imperfecciones de dimensión cero 119
4.3. Defectos lineales o dislocaciones: imperfecciones unidimensionales 121
4.4. Defectos de superficie: imperfecciones bidimensionales 124
4.5. Sólidos no cristalinos: imperfecciones tridimensionales 131
4.6. Microscopía 134
Resumen 143
Términos clave 144
Referencias 144
Problemas 145

Capítulo 5. Difusión 149

5.1. Procesos térmicamente activados.................... 150
5.2. Producción térmica de defectos puntuales 154
5.3. Defectos puntuales y difusión en estado sólido 156
5.4. Difusion en estado estacionario 166
5.5. Caminos alternativos para la difusión 169
Resumen 172
Términos clave 172

Referencias 173
Problemas 173

Capítulo 6. Propiedades mecánicas 177

6.1. Tensión frente a deformación 178
Metales 178
Cerámicos y vidrios 192
Polímeros 196
6.2. Deformación elástica 201
6.3. Deformación plástica 202
6.4. Dureza 209
6.5. Fluencia y relajación de esfuerzos 213
6.6. Deformación viscoelástica 221
Vidrios inorgánicos 222
Polímeros orgánicos 224
Elastómeros 228
Resumen 231
Términos clave 232
Referencias 232
Problemas 232

Capítulo 7. Propiedades térmicas 239

7.1. Capacidad calorífica 240
7.2. Dilatación térmica 243
7.3. Conductividad térmica 246
7.4. Choque térmico 251
Resumen 255
Términos clave 256
Referencias 256
Problemas 256

Capítulo 8. Análisis y prevención de fallos 259

8.1. Energía de impacto 260
8.2. Tenacidad de fractura 266
8.3. Fatiga 270
8.4. Ensayos no destructivos 279
Radiografias de rayos X 279
Ensayo de ultrasonidos 280
Otros ensayos no destructivos 281
8.5. Análisis y prevención de fallos 284
Resumen 288
Términos clave 288
Referencias 289
Problemas 289

Capítulo 9. Diagramas de fases: evolución del equilibrio microestructural 293

9.1. La regla de las fases 294
9.2. El diagrama de fases 298
Solubilidad total en estado sólido 299
Diagrama eutéctico con insolubilidad total en estado sólido 302
Diagrama eutéctico con solubilidad parcial en estado sólido 304
Diagrama eutectoide 307
Diagrama peritéctico 309
Diagramas binarios generales 312
9.3. La regla de la palanca 317
9.4. Evolución de la microestructura durante el enfriamiento lento 323
Resumen 336
Términos clave 337
Referencias 337
Problemas 337

Capítulo 10. Cinética: tratamiento térmico 343

10.1. El tiempo: la tercera dimensión 344
10.2. El diagrama TTT 349
Transformaciones con difusión 350
Transformaciones sin difusión (martensíticas) 352
Tratamientos térmicos del acero 357
10.3. Templabilidad. 364
10.4. Endurecimiento por precipitación 368
10.5. Recocido 371
Acritud 371
Restauración 372
Recristalización 373
Crecimiento de grano 375
10.6. Cinética de las transformaciones de fase de los no metales 377
Resumen 383
Términos clave 384
Referencias 384
Problemas 384

PARTE II
LOS MATERIALES ESTRUCTURALES

Capítulo 11. Metales 391
11.1. Aleaciones férreas 392
Aceros al carbono y de baja aleación 393
Aceros de alta aleación 398
Fundiciones 400
Aleaciones férreas de solidificación rápida 402

11.2. Aleaciones no férreas 406
Cobre y aleaciones de cobre 406
Níquel y aleaciones base níquel 409
Aleaciones de cinc, plomo y estaño 410
Metales refractarios 412
Otros metales 413
11.3. Aleaciones ligeras 414
Aluminio y aleaciones de aluminio 415
Magnesio y aleaciones de magnesio 424
Titanio y aleaciones de titanio 426
Berilio 432
11.4. Materiales compuestos de matriz metálica 433
11.5. Procesado de materiales metálicos 433
Resumen 443
Términos clave 444
Referencias 444
Problemas 444

Capítulo 12. Cerámicos y vidrios 447

12.1. Cerámicos: materiales cristalinos 448
12.2. Vidrios: materiales no cristalinos 453
12.3. Vitrocerámicas 456
12.4. Procesado de los cerámicos y los vidrios 458
Resumen 466
Términos clave 467
Referencias 467
Problemas 467

Capítulo 13. Polímeros 471

13.1. Definición y clasificación 472
13.2. Síntesis de polímeros 475
13.3. Peso molecular. Medida, influencia en propiedades 478
13.4. Solubilidad y estabilidad química 479
13.5. Cristalinidad 481
Factores que influyen en la cristalinidad de un polímero 483
13.6. Comportamiento térmico 484
13.7. Comportamiento mecánico 486
13.8. La reticulación de termoestables y elastómeros 488
13.9. Plásticos comerciales 492
13.10. Adhesivos 494
Humectación 495
Espesamiento 496
Adherencia 497

Cohesión ... 498
Tratamiento de preparación superficial ... 499
13.11. Familia de adhesivos y criterios de selección ... 500
13.12. Procesado de polímeros ... 501
Resumen ... 502
Términos clave ... 503
Referencias ... 503
Problemas ... 503

Capítulo 14. Materiales compuestos ... 505

14.1. Materiales compuestos. Clasificación y selección ... 507
14.2. Función de la fibra en el material compuesto ... 508
14.3. Función de la matriz en el material compuesto ... 512
14.4. La anisotropía del material compuesto ... 515
14.5. Aplicaciones y limitaciones de los materiales compuestos ... 517
Resumen ... 518
Términos clave ... 519
Referencias ... 519
Problemas ... 519

PARTE III

MATERIALES ELECTRÓNICOS Y MAGNÉTICOS

Capítulo 15. Conducción eléctrica ... 523

15.1. Portadores de carga y conducción ... 524
15.2. Niveles y bandas de energía ... 528
15.3. Conductores ... 535
Termopares ... 538
Superconductores ... 541
15.4. Aislantes ... 547
Ferroeléctricos ... 549
Piezoeléctricos ... 551
15.5. Semiconductores ... 555
15.6. Materiales compuestos ... 557
15.7. Materiales: clasificación eléctrica ... 558
Resumen ... 558
Términos clave ... 560
Referencias ... 560
Problemas ... 560

Capítulo 16. Comportamiento óptico ... 565

16.1. Luz visible ... 566
16.2. Propiedades ópticas ... 568
Índice de refracción ... 568

Reflectividad 570
Transparencia, materiales translúcidos, opacidad 572
Color 573
Luminiscencia 575
Reflectividad y opacidad de metales 575
16.3. Sistemas y dispositivos ópticos 579
Láseres 579
Fibras ópticas 582
Pantallas de cristal líquido 585
Fotoconductores 585
Resumen 587
Términos clave 588
Referencias 588
Problemas 589

Capítulo 17. Semiconductores 591

17.1. Semiconductores elementales intrínsecos 592
17.2. Semiconductores elementales extrínsecos 597
Semiconductores tipo *n* 598
Semiconductores tipo *p* 600
17.3. Compuestos semiconductores 611
17.4. Semiconductores amorfos 614
17.5. Procesado de semiconductores 616
17.6. Dispositivos semiconductores 621
Resumen 629
Términos clave 631
Referencias 631
Problemas 631

Capítulo 18. Materiales magnéticos 637

18.1. Magnetismo 638
18.2. Ferrromagnetismo 642
18.3. Ferrimagnetismo 649
18.4. Imanes metálicos 652
Imanes blandos 653
Imanes duros 655
Imanes superconductores 655
18.5. Imanes cerámicos 658
Imanes de baja conductividad 658
Imanes superconductores 661
Resumen 664
Términos clave 665
Referencias 665
Problemas 666

PARTE IV
MATERIALES EN DISEÑOS DE INGENIERÍA

Capítulo 19. Degradación ambiental 671
19.1. Oxidación: ataque atmosférico directo 673
19.2. Corrosión acuosa: ataque electroquímico 678
19.3. Corrosión galvánica de dos metales 680
19.4. Corrosión por reducción gaseosa 685
19.5. Efecto de la tensión mecánica en la corrosión 689
19.6. Métodos de prevención de la corrosión 690
19.7. Curvas de polarización 694
19.8. Degradación química de cerámicos y polímeros 697
19.9. Daño por radiación 697
19.10. Desgaste 700
19.11. Análisis superficial 704
Resumen 709
Términos clave 710
Referencias 711
Problemas 711

Capítulo 20. Selección de materiales 715
20.1. Propiedades de los materiales: parámetros de diseño en ingeniería 716
20.2. Selección de materiales estructurales: estudio de casos 722
Materiales para mástiles de windsurf 722
Sustitución de un metal por un polímero 725
Sustitución de un metal por un material compuesto 727
Estructura de panal de abeja 727
Materiales para la sustitución de una articulación de cadera 729
20.3. Selección de materiales electrónicos y magnéticos: estudio de casos 733
Metal amorfo para la distribución de energía eléctrica 734
Sustitución de un polímero termoestable por un termoplástico 738
Soldadura de aleación metálica para la tecnología «flip-chip» 738
Diodos luminosos 740
Polímeros como conductores eléctricos 742
20.4. Materiales y medio ambiente 744
Aspectos ambientales del diseño 744
Reciclado 747
Resumen 750
Términos clave 751
Referencias 751
Problemas 751

Apéndice 1. Datos físicos y químicos de los elementos químicos 756

Apéndice 2. Radio atómico y radio iónico de los elementos químicos 759

Apéndice 3. Constantes y factores de conversión 763

Apéndice 4. Propiedades de los materiales estructurales 764

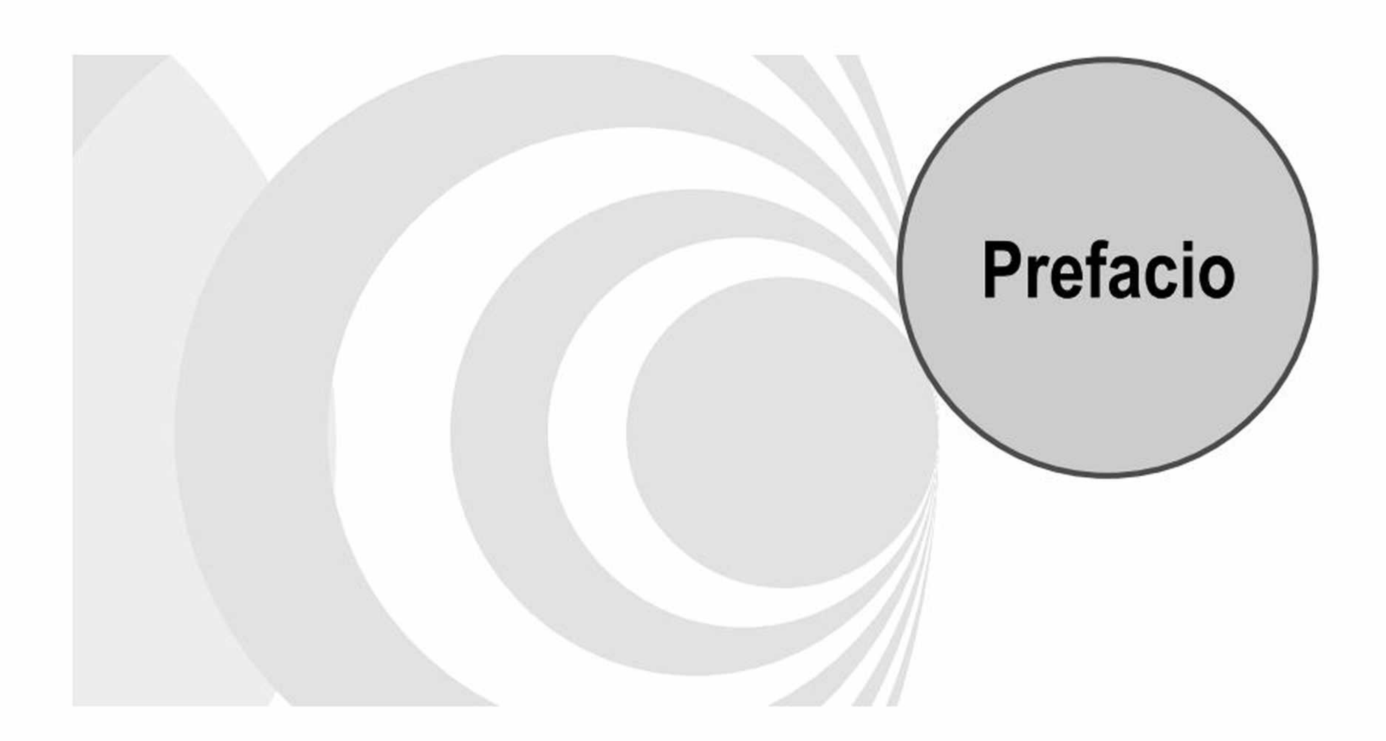
Apéndice 5. Propiedades electrónicas, ópticas y magnéticas de los materiales 773

Apéndice 6. Ensayos de caracterización de materiales 79

Glosario 781

Soluciones a los Problemas Prácticos (PP) y a los Problemas Numéricos Impares 811

Índice 821



Este libro está diseñado para un primer curso de ingeniería de materiales. El campo comprendido por este área de la profesión del ingeniero se conoce como «ciencia e ingeniería de materiales». Para mí, esta denominación realiza dos funciones importantes. En primer lugar, se trata de una descripción exacta del equilibrio entre los principios científicos y la ingeniería práctica que se precisa al seleccionar los materiales apropiados en la tecnología moderna. En segundo lugar, sirve de guía para organizar este libro. Cada palabra define una parte distinta. Tras un breve capítulo introductorio, la palabra «ciencia» califica a la Parte I, sobre «Los fundamentos». Los Capítulos 2 a 6 tratan diversos temas de física y química aplicada. Son la base para comprender los principios de la «ciencia de materiales». Supongo que algunos estudiantes seguirán este curso sin haber adquirido todavía los conocimientos de física y química requeridos. Por ello, se ha intentado que la Parte I sea independiente. Un curso previo de química o física sería útil, pero no tiene por qué ser necesario. Si todo el grupo ha superado un curso de introducción a la química, puede dejarse el Capítulo 2 (acerca del enlace atómico), como un tema de lectura opcional, pero es importante no pasar por alto el papel del enlace a la hora de definir los tipos básicos de materiales de ingeniería. Los restantes capítulos de la Parte I no pueden ser opcionales, pues en ellos se describen los temas clave de la ciencia de materiales. En el Capítulo 3 se estudian las estructuras cristalinas ideales de los materiales importantes. El Capítulo 4 introduce las imperfecciones estructurales que se pueden encontrar en los materiales reales. Estos defectos estructurales son la base de la difusión en estado sólido (Capítulo 5) y de la deformación plástica en los metales (Capítulo 6). El Capítulo 6 también incluye un amplio estudio sobre el comportamiento

mecánico de varios tipos de materiales en ingeniería. Igualmente, el Capítulo 7 estudia el comportamiento térmico de estos materiales. Las cargas mecánicas o térmicas sobre los materiales pueden provocar su fallo, tema que se trata en el Capítulo 8. Además, el análisis sistemático de fallos en servicio puede ayudar en la prevención de futuras catástrofes. Los Capítulos 9 y 10 son especialmente importantes, ya que son un puente entre la «ciencia de materiales» y la «ingeniería de materiales». Los diagramas de fase (Capítulo 9) son una herramienta efectiva en la descripción de las microestructuras de equilibrio de los materiales utilizados en la práctica ingenieril. Los profesores notarán que este tema se presenta de una forma descriptiva y empírica. Debido a que algunos estudiantes en este curso aún no dispondrán de conocimientos de termodinámica, he evitado el uso de la energía libre en la descripción. (El CD adjunto incluye un Capítulo de Termodinámica, para los profesores que quieran enseñar los diagramas de fases con una perspectiva de Termodinámica). La cinética (Capítulo 10) es la base del tratamiento térmico de los materiales para ingeniería.

La palabra *materiales* sirve de título a la Parte II del libro. Se identificarán las cuatro categorías de *materiales estructurales*. Los metales (Capítulo 11), cerámicos (Capítulo 12) y polímeros (Capítulo 13) se identifican tradicionalmente como los tres tipos de materiales para ingeniería. He titulado el Capítulo 12 «Cerámicos y vidrios» para resaltar el distinto carácter de los vidrios no cristalinos, que son químicamente similares a los cerámicos cristalinos. El Capítulo 14 añade los «materiales compuestos» como una cuarta categoría que implica una combinación de los tres tipos básicos. La fibra de vidrio, la madera y el hormigón son algunos ejemplos típicos. Los materiales compuestos avanzados, como el sistema grafito/epoxy, representan algunos de los más importantes desarrollos en el campo de los materiales estructurales. En la Parte II cada capítulo cataloga una serie de ejemplos de cada tipo de material estructural, y describe su procesado, las técnicas empleadas para producir los materiales.

La palabra *materiales* también describe la Parte III. Los materiales utilizados en aplicaciones *electrónicas* y *magnéticas* pueden clasificarse generalmente en una de las categorías correspondientes a los materiales estructurales. Pero un análisis cuidadoso de la conducción eléctrica (Capítulo 15) muestra que puede definirse una nueva categoría, los semiconductores. Los metales son normalmente buenos conductores eléctricos, mientras los cerámicos y polímeros suelen ser buenos aislantes, y los semiconductores tienen un comportamiento intermedio. El descubrimiento de superconductividad en ciertos materiales cerámicos a temperaturas relativamente elevadas ha generado mucho interés. Esto aumenta el uso ya establecido de la superconductividad en ciertos metales a muy baja temperatura.

El Capítulo 16 se dedica a las propiedades ópticas, que son importantes en muchas aplicaciones, del tradicional vidrio de ventana a los últimos avances en telecomunicaciones. El Capítulo 17 está dedicado a un grupo importante de materiales semiconductores, que son la base de la industria electrónica de estado sólido. En el Capítulo 18 se trata una amplia variedad de materiales magnéticos. Los imanes metálicos y cerámicos tradicionales se están sustituyendo por metales y cerámicos superconductores, que pueden tener aplicaciones interesantes, con diseños basados en su comportamiento magnético.

La «ingeniería» en la «ciencia e ingeniería de materiales» describe la Parte IV, «Materiales en ingeniería de diseño», que trata del papel de los materiales en las aplicaciones ingenieriles. En el Capítulo 19 (Degradación por efectos ambientales) se abordan las limitaciones impuestas por el ambiente. La degradación química, el dañado por radiación o el desgaste deben considerarse al pronunciar un juicio definitivo sobre la aplicación de un material. Además, el análisis sistemático del fallo de los materiales puede permitir la prevención de futuras catástrofes. Finalmente, en el Capítulo 20 (Selección de materiales), se ve que los estudios previos acerca de las propiedades han conducido a una serie de «parámetros de diseño». Aquí se proporciona un puente final entre los principios de la ciencia de materiales y el empleo de estos materiales en los modernos diseños en ingeniería.

Espero que tanto estudiantes como profesores sean capaces de ver lo que he tratado de obtener: un libro de texto claro y fácil de leer, organizado en torno al título de esta importante rama de la ingeniería. También es importante destacar que los materiales desempeñan un papel central dentro del amplio espectro de la ciencia y tecnología contemporáneas. En el artículo del National Research Council *Materials Science and Engineering for the 1990s: Maintaining Competitiveness in the Age of Materials*, se estimaba que aproximadamente un tercio de todos los físicos y químicos empleados trabaja en el campo de los materiales. En el artículo *Science*: *The End of the Frontier?*, de la American Association for the Advancement of Science, 10 de las 26 tecnologías identificadas al frente del crecimiento económico correspondían a diversos tipos de materiales avanzados.

En la presentación de este libro he intentado ser generoso con los ejemplos y los problemas expuestos dentro de cada capítulo, y he tratado de ser aún más generoso con los problemas para trabajo individual propuestos al final de cada capítulo (en los que se indica claramente el nivel de dificultad). Una de las fases más entretenidas al escribir este libro fue la preparación de las notas biográficas al pie de página, en aquellos casos en que el nombre de una persona ha quedado íntimamente asociado a un concepto básico en la ciencia e ingeniería de materiales. Sospecho que la mayoría de los lectores compartirán mi fascinación con estos grandes contribuyentes a la ciencia y la ingeniería desde un pasado distante y no tan distante. Además de un sustancial conjunto de datos útiles, los Apéndices proporcionan una conveniente localización de las propiedades de los materiales, herramientas de caracterización y definiciones de los términos clave.

Las distintas ediciones de este libro se han llevado a cabo en un período de cambios fundamentales en el área de la ciencia e ingeniería de materiales. Esto puede verse incluso en el cambio de nombre, en otoño de 1986, de la «American Society for Metals» a «ASM International», una sociedad para *materiales*, no sólo para metales. Una introducción adecuada a la ciencia de materiales ya no puede reducirse a una descripción tradicional de la metalurgia física con introducciones suplementarias a los materiales no metálicos. La primera edición estaba basada en un tratamiento equilibrado de todo el conjunto de materiales para ingeniería. Las siguientes ediciones reforzaron esta aproximación con la adición de nuevos materiales, destinados a desempeñar un papel relevante en la economía del siglo XXI: aleaciones de metales ligeros, cerámicos de «alta tecnología» para aplicaciones estructurales avanzadas, polímeros ingenieriles para sustituir metales, materiales

compuestos avanzados para aplicaciones aeroespaciales, semiconductores para dispositivos electrónicos cada vez más sofisticados, cerámicos superconductores de alta temperatura y biomateriales. Desde la primera edición se han producido avances notables en la caracterización de materiales, tales como el microscopio de fuerza atómica (AFM), y en la producción de materiales, como la síntesis autopropagada a alta temperatura (SHS). Una reorganización importante del libro se hizo en la quinta edición, al añadir capítulos independientes para las propiedades mecánicas, térmicas y ópticas, así como para la difusión y la prevención y análisis de fallos.

CAMBIOS EN LA SEXTA EDICIÓN

En la sexta edición se emplea una nueva estructura organizativa, ya usada en la anterior edición. Cada capítulo ha sido revisado y actualizado. Algunos temas avanzados, como los cuasicristales, se han trasladado al disco CD suplementario, que se describe en el próximo apartado, manteniendo el libro en un nivel generalista más uniforme. Al igual que en ediciones anteriores, se incluyen más de cien problemas, nuevos o revisados. Finalmente, se incluye en cada capítulo un párrafo de una o dos páginas titulado «el mundo de los materiales» con algunos de los fenómenos más fascinantes del mundo de los materiales; estos comentarios, que ya aparecían en la edición anterior, han sido ampliados.

MATERIAL SUPLEMENTARIO

Un complemento importante para este libro es el CD que lo acompaña. Debe reconocerse a su autor, Michael L. Meier, el enorme trabajo para reunir distintos materiales: programas, datos, artículos, imágenes y otros productos que enriquecen el libro. El CD incluye algunos programas desarrollados por Meier, así como ejemplos de software comercial en el área de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Hay muchos experimentos de laboratorio hechos en nuestra Universidad de California, Davis, asi como una abundante librería de imágenes. Meier hizo una cuidadosa búsqueda de centros con docencia en materiales, las direcciones de contacto deben facilitar la colaboración entre estos centros. Meier y el autor consideran el CD como un proyecto en curso, y agradecen las sugerencias.

El capítulo suplementario «Temas estructurales avanzados» incluido en el CD puede utilizarse por maestros que quieran presentar el tema de cuasicristales y fractales. Esta discusión continúa el tema presentado en los Capítulos 3 y 4. Hay un Capítulo sobre «termodinámica» también en el CD que puede emplearse como los fundamentos de los aspectos de diagramas de fase y cinética que se dan el los Capítulos 9 y 10.

Pearson Prentice Hall tiene una conexión de internet para este libro, que proporciona medios para la gestión de las clases y exámenes. Además proporciona para los estudiantes y profesores una revisión de matemáticas, química, y una tabla periódica interactiva.

AGRADECIMIENTOS

Por último, quiero agradecer a varias personas su gran ayuda, que ha hecho posible la realización de este libro. Mi familia ha sido más «paciente y comprensiva» de lo normal. Ellos constituyen un recordatorio constante de la riqueza de la vida más allá del plano material. Peter Gordon (primera edición), David Johnstone (segunda y tercera edición), Bill Stenquist (cuarta y quinta edición) y Doroty Marrero (sexta edición) son apreciados mucho más que como simples editores. Estoy especialmente en deuda con Pearson Prentice-Hall por proporcionarme a Deena Cloud como Development Editor para la cuarta y quinta edición. Su guiado experto fue excepcionalmente útil y efectivo. Lilian Davila produjo con destreza las imágenes de la estructura cristalina generadas por ordenador. Debo un aprecio especial a mis colegas de la Universidad de California-Davis, así como a todos los que han revisado el texto a lo largo de las distintas ediciones, especialmente a D. J. Montgomery, John M. Roberts, D. R. Rossington, R. D. Daniels, R. A. Johnson, D. H. Morris, J. P. Mathers, Richard Fleming, Ralph Graff, Ian W. Hall, John J. Kramer, Enayat Mahajerin, Carolyn W. Meyers, Ernest F. Nippes, Richard L. Porter, Eric C. Skaar, E. G. Schwartz, William N. Weins, M. Robert Baren, John Botsis, D. L. Douglass, Robert W. Hendricks, J. J. Hren, Sam Hruska, I. W. Hull, David B. Knoor, Harold Koellong, John McLaughlin, Alvin H. Meyer, M. Natarajan, Jay Samuel, John R. Schlup, Theodore D. Taylor, Ronald Kander, Alan Lawley y Joanna McKittrick.

Quiero agradecer especialmente a los revisores de la sexta edición: Yu-Lin Shen, Universidad de New Mexico; Kathleen R. Rohr, VA Tech; Jeffrey W. Fergus, Auburn University; James R. Chelikowsky, University of Minnesota; Christoph Steinbruchel, Rennselaer Polytechnic Institute; and James F. Fitz-Gerald, University of Virginia.

JAMES F. SHACKELFORD
Davis, California

SOBRE EL AUTOR

James F. Shackelford se graduó en ingeniería cerámica en la Universidad de Washington, obteniendo posteriormente el título de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales por la Univeresidad de Berkeley, California. Es actualemente catedrático del Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Química, en la Universidad de Davis, California, y director del programa de estudios integrados. Enseña y dirige investigación en el área de ciencia de los materiales, estructura de los materiales, ensayos no destructivos y biomateriales. Es socio de ASM y de la American Ceramic Society, sociedad que le distinguió con el título de «educador sobresaliente» en 1996. En el año 2003, su Universidad le dio el premio a la excelencia académica. Ha publicado más de un centenar de artículos, incluyendo el «Manual CRC de Ciencia e Ingenieria de Materiales», ya en su tercera edición.

Prólogo a la edición en español

En casi todas las titulaciones de ingeniería de España se ha introducido, si no lo estaba anteriormente, una asignatura de primer ciclo denominada «Ciencia e Ingeniería de Materiales», que reconoce la necesidad de desarrollar en el futuro ingeniero habilidades para la selección y utilización racional de todo tipo de materiales. La competitividad de cualquier producto industrial sólo se consigue con una óptima selección de los materiales con que se hizo. Esta función de selección se basa en el conocimiento de las relaciones entre propiedades y microestructura interna, y de la influencia de la composición química y del procesado del material sobre ellas. Conocer y comprender estas relaciones, distintas de unos materiales a otros, pero existentes en todos ellos, será el objeto principal de esa asignatura, como lo ha sido en la redacción de este libro. En la traducción-adaptación de este texto se ha respetado estrictamente el contenido original de la obra, a excepción de los Capítulos 11, 13 y 14, «Metales», «Polímeros» y «Materiales Compuestos», que han sido modificados en su totalidad. El capítulo de Metales ha sido escrito por Nuria Martín Piris, ingeniero aeronáutico e ingeniero de Materiales, y actualmente profesora en ambas titulaciones dentro de la UPM; los otros dos capítulos fueron escritos por Alfredo Güemes, Dr. ingeniero aeronáutico y catedrático de la ETS ingenieros aeronáuticos. En el texto original, se da una formación muy abreviada y descriptiva sobre estos materiales. Para esta versión en español se ha aumentado su extensión, y sobre todo, se ha cambiado el enfoque didáctico, omitiendo la parte descriptiva para insistir en la relación estructura-propiedades, cuyo conocimiento permite la comprensión de estos materiales y su futuro desarrollo.



Materiales para ingeniería

1.1. El mundo material
1.2. Ciencia e ingeniería de materiales
1.3. Tipos de materiales
Metales
Cerámicos y vidrios
Polímeros
Materiales compuestos
Semiconductores
1.4. De la estructura a las propiedades
1.5. Procesado de materiales
1.6. Selección de materiales

1.1. EL MUNDO MATERIAL

Vivimos en un mundo de posesiones materiales que define en gran medida nuestras relaciones sociales y nuestra calidad de vida. Las posesiones materiales de nuestros primeros ancestros eran probablemente sus herramientas y sus armas. De hecho, el modo más común de denominación de cada era en las primeras civilizaciones humanas es en términos de los materiales con los que se hacían esas herramientas y armas. La **Edad de Piedra** se ha remontado hasta unos 2,5 millones de años atrás, cuando los primeros homínidos cortaban piedras con el fin de utilizarlas como armas de caza. La **Edad de Bronce**, que corresponde aproximadamente al periodo comprendido entre los años 2000 a.C. y 1000 a.C., representa el inicio de la metalurgia, con el descubrimiento de **aleaciones** de cobre y estaño para producir mejores armas y herramientas (una *aleación* es un metal compuesto de más de un elemento).

Los arqueólogos contemporáneos apuntan que existió en Europa una etapa anterior, aunque menos conocida, la «Edad del Cobre», aproximadamente entre los años 4000 a.C. y 3000 a.C., durante la cual se empleó cobre relativamente puro antes de que se dispusiera de estaño. La limitada utilidad de estos productos de cobre proporcionó una primera lección acerca de la importancia de la adición de aleantes adecuados. La **Edad del Hierro** define al periodo comprendido entre los años 1000 a.C. y 1 a.C. Hacia el año 500 a.C. las aleaciones de hierro habían reemplazado ampliamente al bronce en las herramientas y armas realizadas en Europa.

Aunque los arqueólogos no hacen referencia a una «Edad del Barro» o de la alfarería, la realidad es que la presencia de vasijas para uso doméstico hechas a partir de arcilla cocida ha proporcionado algunas de las mejores descripciones de las culturas humanas durante miles de años. De forma similar, se han descubierto objetos de vidrio que se remontan al año 4000 a.C. en Mesopotamia.

Algunas veces se denomina la cultura moderna en la segunda mitad del siglo XX como la del «plástico», en una referencia, no totalmente de alabanza, a los materiales poliméricos, de poco peso y económicos, con los que se hacen tantos productos. Algunos observadores, en cambio, han sugerido que este mismo periodo de tiempo debería designarse como la «edad del silicio» dado el gran impacto de los equipos electrónicos modernos, basados fundamentalmente en la tecnología del silicio.

En la Figura 1.1 se ilustra un curioso resumen visual de la importancia relativa de los materiales para ingeniería en el transcurso de la historia humana. Aunque la escala temporal no es lineal debido a la cada vez más rápida evolución de la tecnología en los últimos tiempos, puede comprobarse que el papel cada vez más dominante de las aleaciones metálicas alcanzó un máximo tras la Segunda Guerra Mundial. Desde la década de los 60, las presiones por el ahorro de costes y peso han llevado a una creciente demanda de nuevos y sofisticados materiales no metálicos. En la Figura 1.1 la «importancia relativa» en las edades de piedra y de bronce está basada en las hipótesis de los arqueólogos, la de la década de los 60 en la docencia en las Universidades señaladas de Estados Unidos e Inglaterra, y la de 2020 en predicciones de los fabricantes de automóviles.

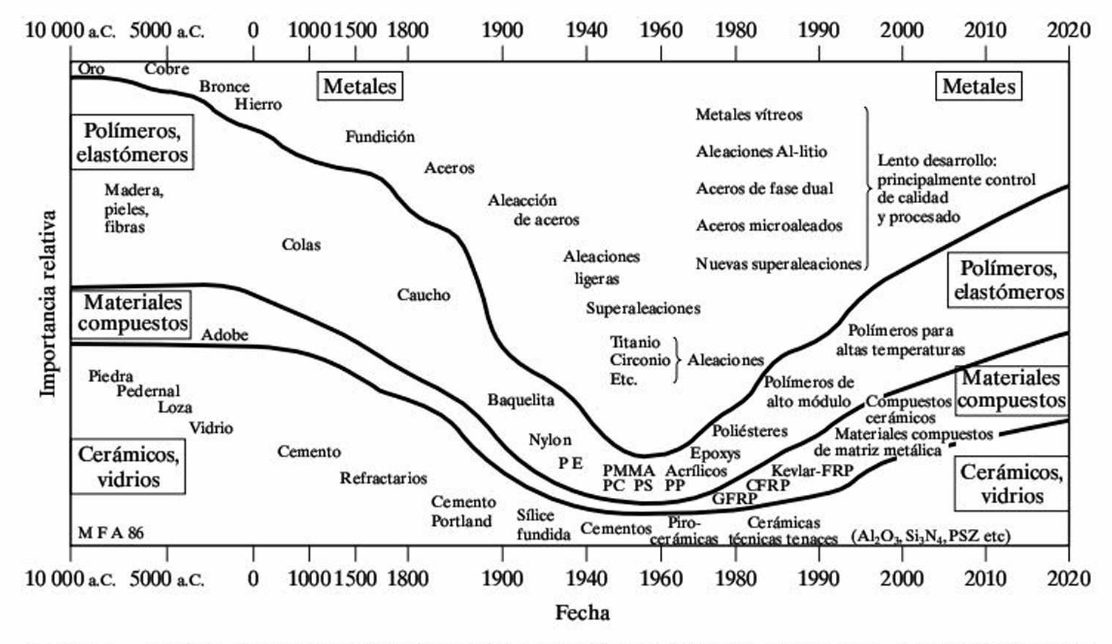
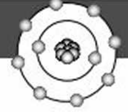


Figura 1.1. La evolución de la ingeniería de materiales con el tiempo. Nótese que la escala no es lineal (M. F. Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design,* 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999.)



EL MUNDO MATERIAL

Un retrato de familia

Desde que los humanos se reunieron para formar unidades familiares, han dependido de toda una serie de posesiones materiales para desempeñar sus funciones en el seno de la familia y para definir la naturaleza de su interacción con el mundo que los rodea. El fotógrafo Peter Menzel ha capturado este «mundo material» de las familias contemporáneas de países de todo el mundo. En cada caso, halló una familia que se ajustara al máximo a la media estadística de su país de origen y obtuvo su cooperación para reunir todas sus posesiones materiales y ser fotografiados con ellas fuera de su vivienda. El libro resultante es *Material World—A Global Family Portrait* (Sierra Club Books, San Francisco, 1994). Aquí se muestra el retrato resultante de una familia típica de los Estados Unidos.

Esta familia americana representativa tiene dos hijos (próxima a la media nacional de 2,1) y vive en una casa de 148,6 m^2. Las posesiones distribuidas en la calle en frente de la casa familiar incluyen tres radios, dos televisores (con un vídeo), tres estéreos, cinco teléfonos, un ordenador personal y tres vehículos. Aunque la riqueza material de esta familia media es claramente voluminosa, en el momento de realizar esta publicación la familia



Posesiones materiales de una familia media estadounidense. (De Peter Menzel, *Material World—A Global Family Portrait*, Sierra Club Books, San Francisco, 1994.)

americana sólo ocupaba el noveno puesto del ranking de opulencia entre 183 países miembros de las Naciones Unidas. A lo largo del libro se podría ir haciendo de nuevo referencia a esta foto como recordatorio de que los resultados de nuestros esfuerzos como ingenieros en la selección de los materiales adecuados para los diseños técnicos pueden jugar un importante papel en las vidas de los individuos y sus familias. Y, cada vez más, esas familias son miembros de la economía global.

1.2. CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

Desde la década de 1960, la denominación que ha venido a designar a la rama de la ingeniería concerniente a los materiales es *ciencia e ingeniería de materiales*. Esta denominación es precisa debido a que este campo es una verdadera combinación de estudios científicos, básicos, y de práctica ingenieril. Este mismo campo ha ido creciendo para incluir contribuciones de otros más tradicionales, entre los que se incluyen la metalurgia, la ingeniería de los cerámicos, la química de los polímeros, la física del estado sólido y la física química.

La denominación *ciencia e ingeniería de materiales* realiza una función especial en este libro introductorio, ya que proporciona la base para la organización del texto. En primer lugar, la palabra *ciencia* describe la Parte I (Capítulos 2 a 10), que trata de los fundamentos y clasificación de las estructuras. En segundo lugar, la palabra *materiales* describe la Parte II (Capítulos 11 a 14), donde se habla de los cuatro tipos de *materiales estructurales*, y la Parte III (Capítulos 15 a 18), donde se describen diversos materiales eléctricos y magnéticos, además de los semiconductores, considerados como una categoría aparte. Finalmente la palabra *ingeniería* describe la Parte IV (Capítulos 19 y 20), en la que se analiza el comportamiento de los materiales en una serie de aspectos clave referentes a la degradación, procesado y selección de los mismos.

1.3. TIPOS DE MATERIALES

La pregunta más obvia que formulará el estudiante al comenzar un curso de introducción a los materiales es: «¿Cuáles son los materiales de los que se dispone?». Para contestar a esta pregunta con generalidad es posible dar varias clasificaciones. En este libro se distinguirán cinco categorías que abarcan los materiales disponibles por los ingenieros en su práctica profesional: metales, cerámicos y vidrios, polímeros, compuestos y semiconductores.

METALES

Si existe un material «característico» que el público en general asocia con la ingeniería es el *acero* estructural. Este versátil material de construcción posee varias características, o propiedades, consideradas como **metálicas**: en primer lugar es



Figura 1.2. Estos ejemplos de piezas metálicas comunes, como diversos muelles y grapas, son característicos del amplio abanico de aplicaciones técnicas. (Cortesía de Elgiloy Company.)

resistente y puede ser conformado fácilmente. En segundo lugar, su gran capacidad de deformación permanente, o **ductilidad**, es un factor importante que le permite deformarse poco frente a cargas súbitas y elevadas. Por ejemplo, muchos californianos han podido observar, durante seísmos moderados, que las ventanas de vidrio, que es relativamente **frágil** (esto es, sin ductilidad), se rompen, mientras que sus marcos de acero continúan funcionando con normalidad. En tercer lugar, la superficie recién cortada del acero muestra un brillo metálico característico, y en cuarto lugar, una barra de acero comparte una característica fundamental con otros metales: es una buena conductora de la corriente eléctrica. Si bien el acero estructural es un ejemplo muy común de los metales para la ingeniería, es fácil recordar muchos más pensando un poco (Figura 1.2).

En el Capítulo 2 se definirá la naturaleza de los metales y se encuadrará en relación con la de las demás categorías. Es bastante útil examinar el comportamiento metálico de los elementos químicos conocidos. La Figura 1.3 muestra los

Figura 1.3. Tabla periódica de los elementos, en la que se han sombreado aquellos elementos inherentemente metálicos.

I A																	O
1 H	II A											III A	IV A	V A	VI A	VII A	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg												
		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw		



Figura 1.4. Distintas piezas de aluminio fabricadas mediante deformación superplástica. La capacidad de deformación excepcionalmente alta de estas aleaciones es posible gracias a una microestructura de grano fino, cuidadosamente controlada. El conformado superplástico emplea aire a presión para estirar una chapa metálica sobre una preforma metálica. (Cortesía de Superform USA.)

elementos químicos de la tabla periódica que son inherentemente metálicos. Como se ve, se trata de una familia bastante amplia. Los elementos que aparecen sombreados en la figura constituyen la base de las diversas aleaciones para ingeniería, incluyendo los hierros y los aceros (base hierro), las aleaciones de aluminio (Al), las de magnesio (Mg), las de titanio (Ti), las de níquel (Ni), las de cinc (Zn) y las de cobre (Cu) [incluyendo los latones (Cu-Zn)]. La Figura 1.4 muestra un ejemplo del estado del arte del trabajo con metales, concretamente, piezas conformadas mediante deformación superplástica, de las que se hablará más adelante en el Capítulo 11.

CERÁMICOS Y VIDRIOS

El aluminio (Al) es un metal común, pero el *óxido* de aluminio, un compuesto de aluminio y oxígeno (Al_2O_3), es característico de una familia completamente distinta de materiales para ingeniería: los **materiales cerámicos**. El óxido de aluminio tiene dos ventajas principales sobre el aluminio metálico. La primera es que el Al_2O_3 es químicamente estable en una gran variedad de ambientes severos, en los que el aluminio metálico se oxidaría (término que se describirá con detalle en el Capítulo 19). De hecho, un producto normal de reacción en la degradación química del aluminio es el óxido, con una mayor estabilidad química. La segunda ventaja es que el cerámico Al_2O_3 tiene una temperatura de fusión significativamente mayor (2020 °C) que el aluminio metálico (660 °C). Esto hace del Al_2O_3 un **refractario** bastante común (esto es, un material resistente a las altas temperaturas, ampliamente utilizado en la construcción de hornos industriales).

Puesto que tiene mejores propiedades químicas y mayor resistencia a altas temperaturas, ¿por qué no se utiliza el Al_2O_3 en ciertas aplicaciones, como por ejemplo en motores de automóviles, en lugar del aluminio metálico? La respuesta a esta pregunta se encuentra en la propiedad más desfavorable de los cerámicos: su fragilidad. El aluminio y otros metales tienen alta ductilidad, una propiedad deseable que les permite soportar cargas de impacto relativamente severas sin romper, mientras que el óxido de aluminio y otros cerámicos no pueden hacerlo. Esta fragilidad elimina a los cerámicos de la selección en muchas aplicaciones estructurales.

Los recientes desarrollos en la tecnología de los cerámicos están haciendo aumentar la utilización de estos materiales en aplicaciones estructurales, no por eliminar su inherente fragilidad, sino incrementando su resistencia hasta valores lo suficientemente elevados y aumentando su resistencia a la fractura. (El importante

concepto de *tenacidad de fractura* será introducido en el Capítulo 8.) En el Capítulo 6 se analizará la causa de la fragilidad de los materiales cerámicos así como las expectativas de los nuevos cerámicos estructurales de alta resistencia. Un ejemplo de estos nuevos materiales es el nitruro de silicio (Si_3N_4), como principal candidato para la fabricación de motores de alta temperatura y alta eficiencia energética, una aplicación impensable para los cerámicos tradicionales.

El óxido de aluminio es un cerámico tradicional característico, siendo otros buenos ejemplos el óxido de magnesio (MgO) y la **sílice** (SiO_2). Además, el SiO_2 constituye la base de la amplia y compleja familia de los **silicatos**, que incluye las arcillas y los materiales arcillosos. El nitruro de silicio (Si_3N_4), mencionado anteriormente, es un importante cerámico no oxídico empleado en toda una serie de aplicaciones estructurales. La mayor parte de los cerámicos con importancia comercial son compuestos químicos constituidos por al menos un elemento metálico (*véase* la Figura 1.3) y uno de los cinco elementos **no metálicos** que se indican (C, N, O, P o S). En la Figura 1.5 se muestra la enorme variedad de materiales cerámicos que es posible producir combinando metales (en color claro) con los cinco elementos no metálicos (en color oscuro). Hay que tener en cuenta que muchos cerámicos comerciales incluyen compuestos con más de dos elementos, al igual que una aleación metálica comercial está constituida por muchos elementos. En la Figura 1.6 se ven algunos artículos fabricados con cerámicos comerciales tradicionales. En la Figura 1.7 se presenta un ejemplo de un cerámico avanzado, el superconductor para alta temperatura que aparece en la cubierta del libro.

Los metales y cerámicos que se muestran en las Figuras 1.2, 1.4, 1.6 y 1.7 tienen una característica estructural similar a escala atómica: son **cristalinos**, lo que significa que los átomos que los constituyen están dispuestos según una distribución regular y repetitiva. Una diferencia entre los materiales metálicos y los cerámicos es que, mediante técnicas de procesado bastante simples, muchos cerámicos pueden fabricarse en forma **no cristalina**, es decir, con sus átomos dispuestos

Figura 1.5. Tabla periódica de los elementos en la que se indican los compuestos cerámicos formados por combinación de uno o más elementos metálicos (sombreado claro), con uno o más elementos no metálicos (sombreado oscuro). Nótese que los elementos silicio (Si) y germanio (Ge) se han incluido en los metales en esta figura, pero no en la Figura 1.3, debido a que en forma elemental esos dos elementos se comportan como semiconductores (Figura 1.16). El estaño elemental (Sn) puede comportarse como un metal o como un semiconductor, en función de su estructura cristalina.

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	O
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg												
		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw		



Figura 1.6. Algunos cerámicos comunes para aplicaciones técnicas tradicionales. Estas piezas, con una resistencia característica a las altas temperaturas y a los ambientes corrosivos, se utilizan en diferentes hornos y sistemas químicos de procesado. (Cortesía de Duramic Products, Inc.)

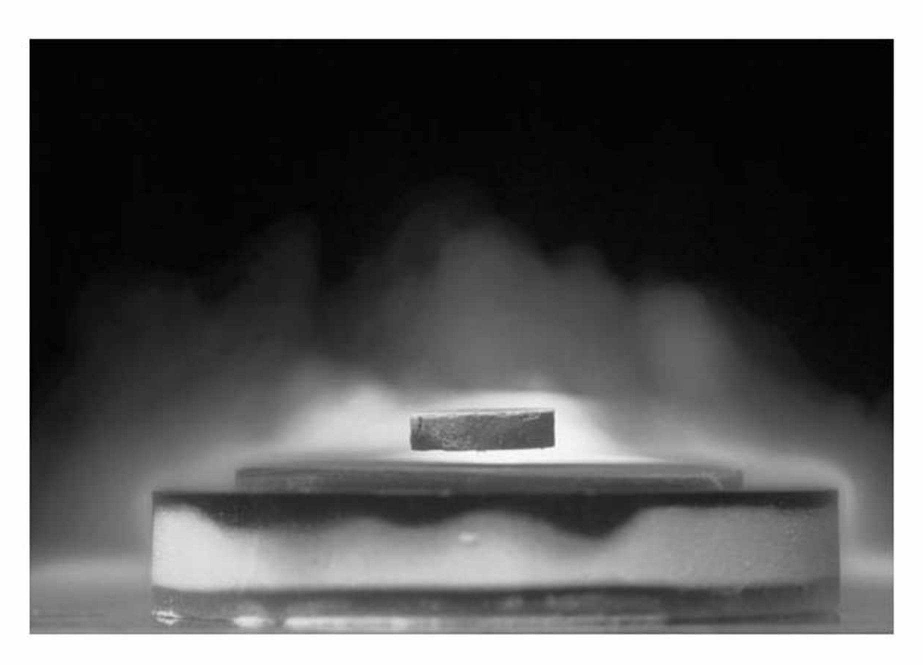
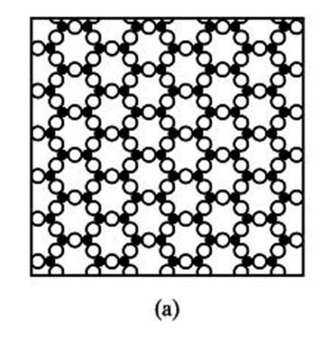


Figura 1.7. Como se indica en la portada del libro, los superconductores cerámicos de alta temperatura están entre los descubrimientos más interesantes de las últimas décadas. La naturaleza de este óxido cerámico de itrio-bario-cobre, que se muestra flotando sobre un imán de nitrógeno líquido, se estudia con detalle en el Capítulo 15 (acerca del comportamiento eléctrico) y en el Capítulo 18 (sobre el comportamiento magnético). La temperatura criogénica del nitrógeno líquido (77 K) es relativamente «alta» respecto a las temperaturas próximas al cero absoluto a las que los metales tienden a mostrar superconductividad.

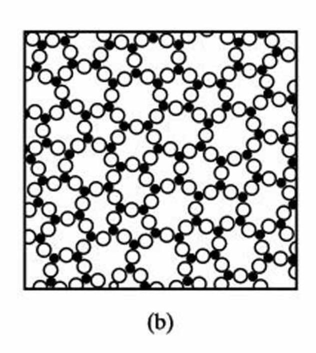
de forma irregular y aleatoria, lo cual se ilustra en la Figura 1.8. El término general para denominar a los sólidos no cristalinos con composiciones comparables a las de los cerámicos cristalinos es **vidrio** (Figura 1.9). La mayoría de los vidrios comunes son silicatos; el vidrio ordinario de ventana está compuesto por aproximadamente un 72 por ciento en peso de sílice (SiO_2), siendo el resto principalmente óxido de sodio (Na_2O) y óxido de calcio (CaO). Los vidrios y los cerámicos cristalinos tienen en común la fragilidad. La importancia de los vidrios en la ingeniería reside en otras propiedades, como su capacidad para transmitir la luz visible (así como la radiación ultravioleta e infrarroja) y su inercia química.

Un material menos tradicional lo constituye una tercera categoría, las **vitrocerámicas**. Algunas formulaciones de vidrio (como los aluminosilicatos de litio) se

Figura 1.8. Esquema comparativo de la estructura a escala atómica de (a) un cerámico (cristalino) y (b) un vidrio (no cristalino). Los círculos blancos representan un átomo no metálico y los círculos negros representan un átomo metálico.



(a)



(b)

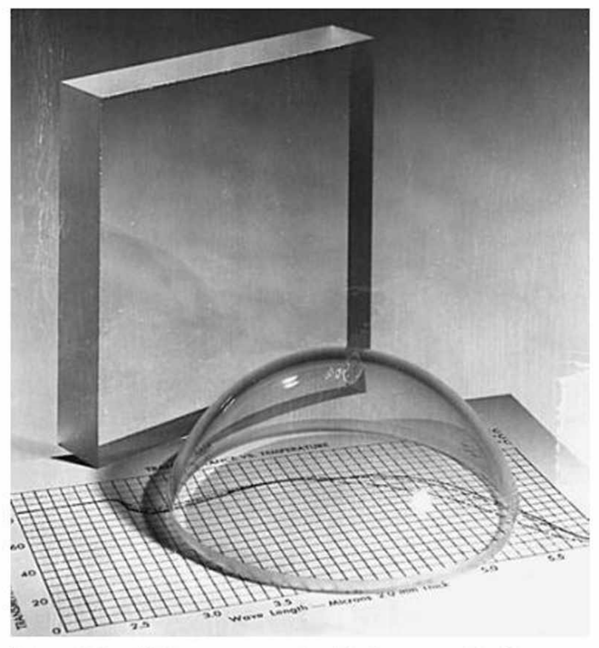


Figura 1.9. Vidrios comunes de silicato para aplicaciones técnicas. Estos materiales combinan dos importantes propiedades: transmiten con claridad imágenes visuales y resisten ambientes químicamente agresivos. (Cortesía de Corning Glass Works.)



Figura 1.10. Utensilios de cocina hechos de vitrocerámica, lo que les proporciona buenas propiedades térmicas y mecánicas. La cacerola es capaz de resistir el choque térmico que supone estar en contacto simultáneamente con la llama del soplete (alta temperatura) y el bloque de hielo (baja temperatura). (Cortesía de Corning Glass Works.)

pueden **desvitrificar** totalmente (esto es, experimentan una transformación desde el estado vítreo al estado cristalino) mediante un tratamiento térmico adecuado. Si se conforma la pieza mientras el material está en su forma vítrea pueden obtenerse formas complicadas. La estructura microscópica de alta calidad (con un tamaño de grano fino y sin porosidad) proporciona un producto con una resistencia mecánica superior a la de muchos cerámicos cristalinos tradicionales. Una ventaja adicional es que los compuestos de aluminosilicato de litio suelen tener bajos coeficientes de expansión térmica, lo que los hace resistentes a la fractura por cambios rápidos de temperatura. Ésta es una ventaja importante en aplicaciones como utensilios de cocina (Figura 1.10).



Figura 1.11. Diversas piezas internas de un parquímetro, fabricadas con un polímero de acetal. Los polímeros para ingeniería se caracterizan por ser típicamente baratos, fáciles de procesar y poseer unas propiedades estructurales adecuadas. (Cortesía de Du Pont Company, Engineering Polymers Division.)

POLÍMEROS

El mayor impacto de la moderna tecnología sobre la vida cotidiana ha sido realizado por la categoría de materiales denominados **polímeros**. Un nombre alternativo para esta categoría es el de **plásticos**, que describe la gran conformabilidad de muchos polímeros durante su fabricación. Estos materiales artificiales o sintéticos constituyen una rama especial de la química orgánica. Es fácil encontrar ejemplos de productos baratos y funcionales fabricados con polímeros (Figura 1.11). El monómero en un polímero es una molécula individual de hidrocarburo, como por ejemplo el etileno (C_2H_4). Los polímeros son moléculas de cadena larga formadas por muchos monómeros unidos entre sí. El polímero comercial más común es el **polietileno** $-\!\!(C_2H_4)\!\!-_n$, donde n puede variar entre 100 y 1000. En la Figura 1.12 se ve la zona relativamente limitada de la tabla periódica que se halla asociada a los polímeros comerciales. Muchos polímeros importantes, incluido el polietileno, son simplemente compuestos de carbono e hidrógeno. Otros contienen oxígeno (como los acrílicos), nitrógeno (como los nylons), flúor (como los plásticos fluorados), o silicio (como las siliconas). Como su nombre indica, los «plásticos» comparten, normalmente, con los metales la propiedad mecánica de la ductilidad. A diferencia de los cerámicos frágiles, los polímeros son a menudo una alternativa de bajo coste o de baja densidad frente a los metales en aplicaciones estructurales. En el Capítulo 2 se abordará la naturaleza del enlace químico en los materiales poliméricos. Entre las propiedades importantes relacionadas con el enlace químico están la menor resistencia en comparación con los metales, y la menor temperatura de fusión y mayor reactividad química que los cerámicos y vidrios. A pesar de sus limitaciones, los polímeros son materiales muy útiles y versátiles. En la pasada década se ha experimentado un progreso en el desarrollo de

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	O
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg												

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

Figura 1.12. Tabla periódica en la que se han sombreado los elementos asociados a los principales polímeros comerciales.



Figura 1.13. El guardabarros trasero de este automóvil deportivo fue una utilización pionera de un polímero en una aplicación estructural tradicionalmente metálica. El polímero es un nylon moldeado por inyección. (Cortesía de Du Pont Company, Engineering Polymers Division).

polímeros para ingeniería, con resistencia y rigidez suficientemente altas para permitir que sustituyan a ciertos metales tradicionalmente estructurales. Un buen ejemplo es el panel de la carrocería de un automóvil de la Figura 1.13.

MATERIALES COMPUESTOS

Las tres categorías anteriores de materiales estructurales para ingeniería (metales, cerámicos y polímeros) contienen varios elementos y compuestos que pueden ser clasificados por su enlace químico. Tal clasificación aparece en el Capítulo 2. Existe además un importante conjunto de materiales obtenidos por una combinación de materiales individuales pertenecientes a las categorías previas. Este cuarto grupo es el de los **materiales compuestos**, y quizá el mejor ejemplo lo constituya el **plástico reforzado con fibra de vidrio**. Este material compuesto, formado por una serie de fibras de vidrio embebidas en una matriz polimérica, es bastante común. El plástico reforzado con fibra de vidrio es un material compuesto característico y bastante bueno, que reúne lo mejor de sus componentes dando lugar a un producto superior a cualquiera de dichos componentes por separado. La alta resistencia de las fibras de vidrio de pequeño diámetro se combina con la ductilidad de la matriz polimérica para producir un material resistente, capaz de soportar la carga habitual requerida en un material estructural.

No hay necesidad de mostrar la zona de la tabla periódica característica de los materiales compuestos, puesto que virtualmente comprende la tabla completa, a excepción de los gases nobles (columna O). En el Capítulo 14 se estudiarán con detalle los tres tipos principales de estructuras de material compuesto. El plástico reforzado con fibra de vidrio es el prototipo de muchos materiales sintéticos reforzados con fibras (Figura 1.14). La *madera* es un excelente ejemplo de un material natural con propiedades mecánicas útiles debido a su estructura reforzada con fibras. El *hormigón* es un ejemplo bastante común de un material compuesto granular. En él la arena y la grava refuerzan una matriz compleja de cemento de silicato.

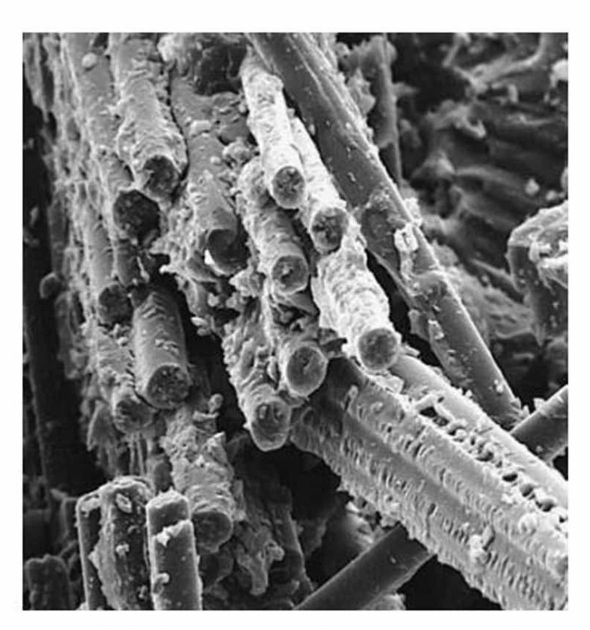


Figura 1.14. Ejemplo de material compuesto formado por fibras de refuerzo a escala microscópica en una matriz polimérica. La gran profundidad de campo de la imagen es característica de la microscopía electrónica de barrido (SEM), de la que se trata en la Sección 4.7. (Cortesía de Owens-Corning Fiberglas Corporation.)



Figura 1.15. Palo de golf de material compuesto, obtenido por moldeo de una resina epoxy reforzada con fibra de carbono. Los palos de golf fabricados con este material compuesto avanzado son más resistentes, más rígidos y más ligeros que los convencionales de madera o acero, lo que permite al deportista golpear la bola más lejos y con mayor control. (Cortesía de Fiberite Corporation.)

Además de estos ejemplos relativamente comunes, el campo de los materiales compuestos incluye algunos de los materiales más avanzados que se utilizan en ingeniería (Figura 1.15).

SEMICONDUCTORES

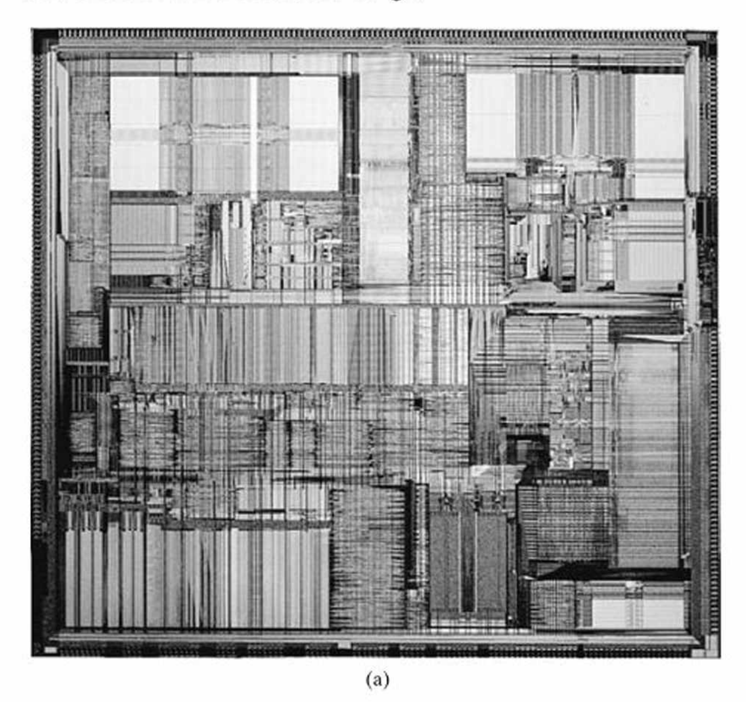
Mientras los polímeros son materiales técnicos, visibles por el público, y con un gran impacto en la sociedad contemporánea, los semiconductores son relativamente invisibles, aunque su impacto social es comparable. La tecnología ha revolucionado claramente la sociedad, pero a su vez la electrónica de estado sólido está revolucionando la propia tecnología. Un grupo relativamente pequeño de elementos y compuestos tiene una importante propiedad eléctrica, la *semiconductividad*, de manera que no son ni buenos conductores eléctricos ni buenos aislantes eléctricos. En lugar de ello, su capacidad para conducir la electricidad es intermedia. Estos materiales se denominan **semiconductores** y, en general, no entran dentro de alguna de las cuatro categorías de materiales estructurales basadas en el enlace atómico. Como se explicó anteriormente, los metales son inherentemente buenos conductores eléctricos. Los cerámicos y los polímeros (no metálicos) son generalmente malos conductores pero buenos aislantes. En la Figura 1.16 se muestra en color oscuro una zona importante de la tabla periódica. Los tres elementos semiconductores (Si, Ge y Sn) de la columna IVA constituyen una especie de frontera entre los elementos metálicos y los no metálicos. El silicio (Si) y el germanio (Ge),

Figura 1.16. Tabla periódica en la que se han sombreado en un tono más oscuro los elementos semiconductores, y en un tono más claro los elementos que forman compuestos semiconductores. Los compuestos semiconductores están formados por pares de elementos de las columnas III y V (como, por ejemplo, GaAs), o de las columnas II y VI (como el CdS).

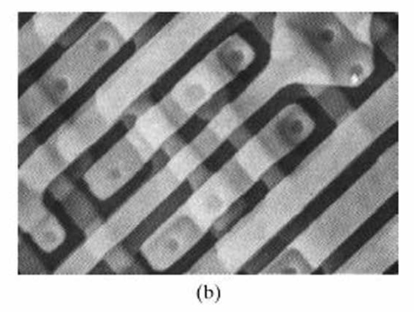
IA																	O
1 H	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB		VIII		IB	IIB	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg												

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

usados con profusión como elementos semiconductores, son excelentes ejemplos de este tipo de materiales. El control preciso de su pureza química permite controlar exactamente sus propiedades electrónicas. A medida que se han ido desarrollando técnicas para producir variaciones en la pureza química en zonas muy pequeñas, se han podido obtener complicados circuitos electrónicos en superficies excepcionalmente diminutas (Figura 1.17). Estos **microcircuitos** son la base de la actual revolución de la tecnología.



(a)



(b)

Figura 1.17. (a) Microcircuito típico, con una gran cantidad de zonas semiconductoras. (Fotografía cortesía de Intel Corporation.) (b) Microcircuito visto con un microscopio electrónico de barrido. (De *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 10: *Materials Characterization*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1986.)

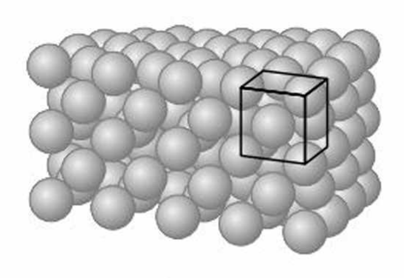
Los elementos sombreados ligeramente en la Figura 1.16 forman compuestos semiconductores. Entre los ejemplos se incluyen el arseniuro de galio (GaAs), que se emplea como un rectificador para alta temperatura y en la fabricación de cristales de láser, y el sulfuro de cadmio (CdS), que se utiliza como una célula solar de bajo coste para transformar la energía solar en energía eléctrica utilizable. Los distintos compuestos obtenidos a partir de estos elementos muestran similitudes con muchos de los compuestos cerámicos. Con adiciones apropiadas de determinadas impurezas, algunos cerámicos pueden presentar un comportamiento semiconductor [por ejemplo, el óxido de cinc (ZnO), que se utiliza ampliamente como fósforo en las pantallas de televisiones en color.]

1.4. DE LA ESTRUCTURA A LAS PROPIEDADES

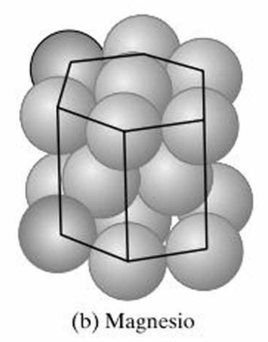
Para comprender las propiedades, o características observables, de los materiales para ingeniería, es necesario comprender su estructura a escala atómica y/o microscópica. Virtualmente casi cada propiedad principal de los materiales de cada una de las cinco categorías que acaban de presentarse es resultado directo de los mecanismos que tienen lugar a escala atómica o microscópica.

Existe un tipo especial de arquitectura asociada a estas escalas diminutas. La Figura 1.8 mostraba, de una forma sencilla, la naturaleza de la **arquitectura a escala atómica** de disposiciones cristalinas de átomos (regulares, repetitivas), y no cristalinas (irregulares, aleatorias). En la Figura 1.14 se muestra la naturaleza de la **arquitectura a escala microscópica**, en la que las fibras de refuerzo de un material compuesto de alta resistencia contrastan con la matriz polimérica que las rodea. Debe tenerse en cuenta la diferencia de escala entre los niveles «atómico» y «microscópico». La estructura representada en la Figura 1.14 corresponde a una fotografía tomada a 1000 aumentos, mientras que la Figura 1.8 correspondería a 10 000 000 de aumentos.

La influencia determinante que la estructura tiene en las propiedades se aprecia bien en dos ejemplos, uno a escala atómica y otro a escala microscópica. Cualquier ingeniero responsable de la selección de diversos metales para aplicaciones técnicas debe considerar que algunas aleaciones son relativamente dúctiles, mientras que otras son relativamente frágiles. Las aleaciones de aluminio son característicamente dúctiles, mientras que las aleaciones de magnesio son típicamente frá-



(a) Aluminio



(b) Magnesio

Figura 1.18. Comparación de las estructuras cristalinas del (a) aluminio y (b) magnesio.

giles. Esta diferencia fundamental está directamente relacionada con su estructura cristalina (Figura 1.18). La naturaleza de estas estructuras cristalinas se detallará en el Capítulo 3. Por ahora, sólo se destacará que la estructura del aluminio corresponde a un empaquetamiento cúbico y el magnesio a un empaquetamiento hexagonal. En el Capítulo 6 se mostrará que la ductilidad depende de la facilidad con que se produce la deformación mecánica a escala atómica, y que hay cuatro veces más mecanismos para que exista deformación en el caso de la estructura cristalina del aluminio que en el magnesio. Esto es equivalente a tener cuatro veces más posibilidades o caminos disponibles para la ductilidad en aleaciones base aluminio que en aleaciones base magnesio. El resultado es la relativa fragilidad de las aleaciones de magnesio (Figura 1.19). En los Capítulos 6 y 10 se verá que el comportamiento mecánico de un determinado tipo de aleación metálica también puede verse afectado en gran manera por el tratamiento térmico y/o variaciones en la composición química de la aleación.

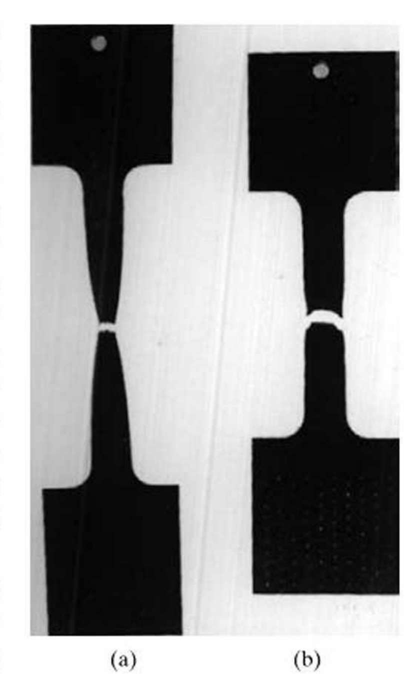


Figura 1.19. Diferencia entre el comportamiento mecánico del (a) aluminio (relativamente dúctil) y del (b) magnesio (relativamente frágil) resultante de su estructura a escala atómica representada en la Figura 1.18. Cada probeta fue sometida a tracción hasta fractura. (Cortesía de R. S. Wortman.)

Un avance significativo en la tecnología de materiales en las últimas décadas es el desarrollo de cerámicos transparentes, lo que ha hecho posible obtener nuevos productos y mejoras apreciables en otros (como, por ejemplo, en la iluminación comercial). Para convertir los cerámicos tradicionalmente opacos, como el óxido de aluminio (Al_2O_3), en materiales ópticamente transparentes se precisa un cambio fundamental en la arquitectura a escala microscópica. Los cerámicos comerciales se fabrican frecuentemente calentando polvos cristalinos a altas temperaturas hasta obtener un producto relativamente denso y resistente. Las cerámicas tradicionales obtenidas de esta manera contienen una gran cantidad de porosidad residual (Figuras 1.20a y b), debido a los huecos existentes entre las partículas de polvo originales, antes de ser procesados a alta temperatura. La porosidad provoca una pérdida de la capacidad para transmitir la luz visible (es decir, una pérdida de transparencia) ya que supone un mecanismo de dispersión de la luz. Cada interfase Al_2O_3-aire en la superficie de un poro es una fuente de refracción (cambio de dirección) de la luz. Tan sólo un 0,3 por ciento de porosidad puede hacer que el óxido de aluminio sea translúcido (capaz de transmitir una imagen difusa), y un 3 por ciento puede conducir a un Al_2O_3 completamente opaco (Figuras 1.20a y b). La eliminación de la porosidad se consigue gracias a un invento[1] relativamente sencillo, añadiendo una pequeña cantidad de impureza (un 0,1 por ciento en peso de MgO), que hace que el proceso de densificación a alta temperatura de los polvos de Al_2O_3 se complete totalmente. La microestructura resultante, libre de poros, produce un material prácticamente transparente (Figuras 1.20c y d), con una importante propiedad adicional: su excelente resistencia al ataque químico por vapor de sodio a alta temperatura. Los cilindros de Al_2O_3 transparente fueron la base del diseño de lámparas de vapor de sodio a alta temperatura (1000 °C), que proporcionan una iluminación sustancialmente

[1] R. L. Coble, U.S. Patent 3.026.210, 20 de marzo de 1962.

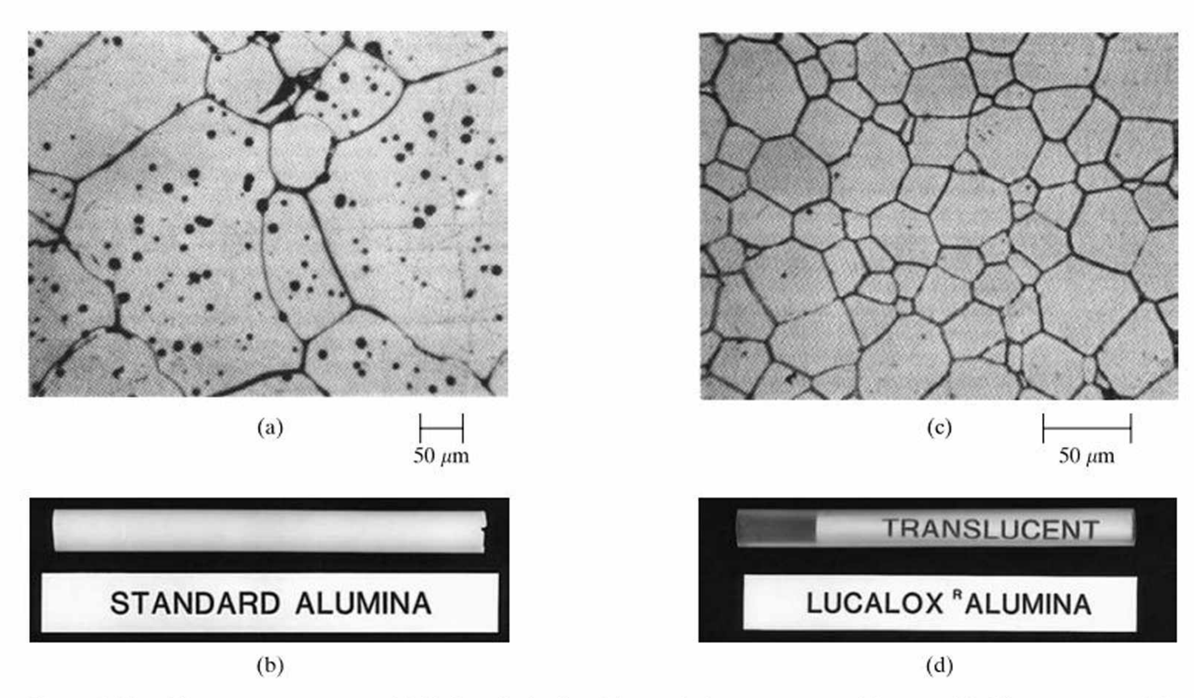


Figura 1.20. Microestructura porosa del Al_2O_3 policristalino (a), que da lugar a un material opaco (b). Microestructura del Al_2O_3 prácticamente libre de poros (c), que da lugar a un material translúcido (d). (Cortesía de C. E. Scott, General Electric Company.)

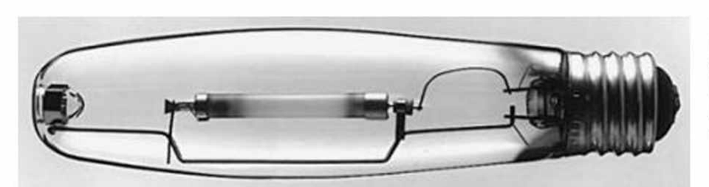


Figura 1.21. Lámpara de alta temperatura de vapor de sodio, en la que éste se halla contenido en un cilindro translúcido de Al_2O_3. (Nótese que el cilindro de Al_2O_3 está dentro de la envoltura exterior de vidrio). (Cortesía de General Electric Company.)

mayor que la de las bombillas convencionales (100 lúmenes/W frente a 15 lúmenes/W). En la Figura 1.21 se muestra una bombilla comercial de vapor de sodio. Los dos ejemplos citados son demostraciones típicas e importantes de cómo las propiedades de los materiales son consecuencia directa de su estructura. A lo largo de este libro se tratará de demostrar continuamente esta interrelación para todos los materiales de importancia para los ingenieros.

1.5. PROCESADO DE MATERIALES

El empleo de los materiales en la tecnología moderna depende en última instancia de la habilidad para fabricar dichos materiales. A lo largo de las Partes II y III de este texto, se analizará cómo se produce cada uno de los cinco tipos de materiales. El estudio del **procesado** de materiales realiza dos funciones. En primer lugar proporciona un conocimiento completo de la naturaleza de cada tipo de material.



Figura 1.22. Colada del hierro fundido en moldes para el moldeo. Incluso este tipo de procesado convencional se está haciendo cada vez más sofisticado. Esta colada tiene lugar en la «Fundición del Futuro», de la que se habla en el Capítulo 11. [Cortesía del Casting Emission Reduction Program (CERP).]



Figura 1.23. El moderno laboratorio de fabricación de circuitos integrados muestra el estado del arte en el procesado de materiales. (Cortesía del College of Engineering, University of California, Davis.)

En segundo lugar, y aún más importante, permite apreciar los efectos de la historia de procesado sobre las propiedades.

Se verá que la tecnología de procesado varía desde métodos tradicionales como el moldeo (Figura 1.22) a las técnicas más actuales de fabricación de microcircuitos electrónicos (Figura 1.23).

1.6. SELECCIÓN DE MATERIALES

En la Sección 1.3 se respondió a la pregunta: «¿Cuáles son los materiales disponibles?». En la Sección 1.4 se han avanzado algunas ideas acerca de por qué los distintos materiales se comportan como lo hacen. En la Sección 1.5 se planteó: «¿Cómo puede producirse un material con propiedades óptimas?». Ahora se plantea una nueva y evidente cuestión: «¿Qué material debe seleccionarse para una determinada aplicación?». La **selección de materiales** es la decisión práctica final que debe adoptarse en el proceso de diseño en ingeniería y puede determinar el éxito o fracaso final del diseño. (Este importante aspecto del proceso de diseño técnico se tratará en el Capítulo 20.) De hecho, es preciso tomar dos decisiones distintas por separado. En primer lugar, es necesario decidir qué tipo general de material es apropiado (por ejemplo, metal, cerámico). En segundo lugar, debe encontrarse el mejor material específico dentro de cada categoría (por ejemplo, ¿es preferible una aleación de magnesio a una de aluminio o a un acero?).

La elección del tipo de material apropiado es a veces obvia y sencilla. Un dispositivo electrónico de estado sólido requiere un componente semiconductor, y tanto los conductores como los aislantes son inapropiados para esa aplicación.

En la mayoría de los casos, sin embargo, la elección es menos evidente. En la Figura 1.24 se muestra la secuencia de elecciones necesarias para realizar una selección final, siendo el metal el tipo de material adecuado para la fabricación de una botella convencional de gas comprimido [un recipiente capaz de almacenar gases a presiones de hasta 14 MPa (2000 psi) durante períodos de tiempo indefinidos].

Al igual que un metal es un sustituto inadecuado para un semiconductor, los materiales semiconductores no pueden tenerse en cuenta para las aplicaciones estructurales habituales. De los tres tipos de materiales estructurales más comunes (metales, cerámicos y polímeros), los polímeros deberán rechazarse inicialmente debido a su resistencia típicamente baja. Aunque algunos cerámicos estructurales pueden resistir la carga prevista en servicio, en la práctica carecen de la ductilidad necesaria para soportar el manejo a que se verán sometidos. La utilización de un material tan frágil en un recipiente a presión puede ser muy peligrosa. Algunos metales comunes proporcionan la suficiente resistencia y ductilidad, resultando ser excelentes candidatos. Debe indicarse también que muchos materiales compuestos reforzados con fibras puede satisfacer los requisitos de diseño; sin embargo el tercer criterio, el coste, los elimina de la competición. El coste adicional de fabricar esos materiales más sofisticados sólo está justificado cuando proporciona una ventaja especial. La reducción de peso es una de las ventajas que frecuentemente justifica el coste.

Una vez que se ha reducido la selección a los metales, todavía se tiene una enorme lista de posibles materiales. Incluso haciendo la consideración de que las aleaciones estén comercialmente disponibles y posean un precio moderado, con propiedades mecánicas aceptables, la lista de candidatos puede ser grande. Al hacer la selección de la aleación final, deben realizarse comparaciones entre las propiedades en cada paso de la trayectoria. Las mejores propiedades mecánicas pueden dominar en la selección en determinadas alternativas en la trayectoria, pero más a menudo lo que domina es el coste. Las características mecánicas generalmente se concentran en una solución de compromiso entre la resistencia del material y su capacidad de deformación.

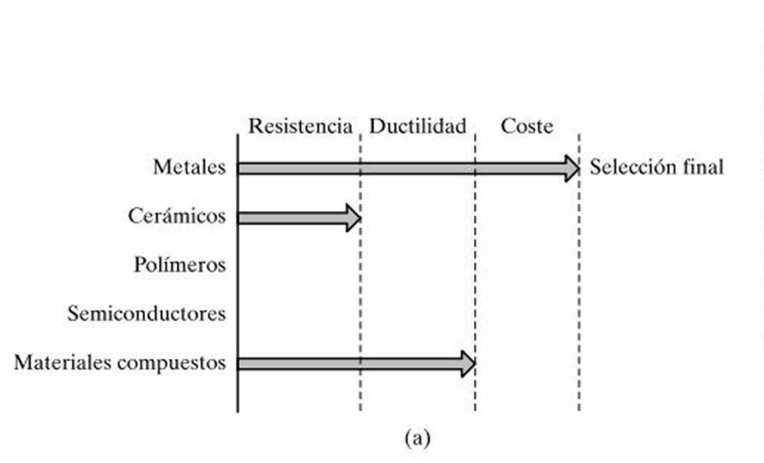




Figura 1.24. (a) Sucesión de alternativas que conducen a la selección de un metal como material más adecuado para la fabricación de una botella comercial de gas comprimido. (b) Botellas de gas comprimido. (Cortesía de Matheson Division of Searle Medical Products.)

RESUMEN

El amplio conjunto de materiales disponibles para los ingenieros puede dividirse en cinco categorías: metales, cerámicos y vidrios, polímeros, materiales compuestos y semiconductores. Las tres primeras categorías pueden relacionarse con los distintos tipos de enlace atómico. Los materiales compuestos abarcan combinaciones de dos o más materiales pertenecientes a las tres categorías anteriores. Estas primeras cuatro categorías constituyen los materiales estructurales. Los semiconductores constituyen una categoría aparte de materiales electrónicos que se caracterizan por su conductividad eléctrica intermedia. Conocer las propiedades de los distintos materiales requiere el examen de la estructura, a escala microscópica o submicroscópica. La ductilidad relativa de ciertas aleaciones metálicas está relacionada con su arquitectura a escala atómica. De forma similar, el desarrollo de materiales cerámicos transparentes ha exigido un control cuidadoso de la arquitectura a escala microscópica. Una vez que se comprenden las propiedades de los materiales puede realizarse la selección práctica del material idóneo para una aplicación dada. La selección del material se realiza a dos niveles. En primer lugar, existe una competencia entre las distintas categorías. En segundo lugar, dentro de la categoría más apropiada, compiten los materiales pertenecientes a la misma, hasta obtener un material específico, que resultará ser el óptimo. Por otra parte, los nuevos desarrollos pueden permitir seleccionar un material alternativo para un diseño determinado. A partir de ahora se avanzará en el texto siendo la denominación *ciencia e ingeniería de materiales* la que define esta rama de la ingeniería. También proporciona las palabras clave de dan título a las distintas partes del libro: I («ciencia» → los fundamentos), II y III («materiales» → los materiales estructurales, electrónicos, ópticos y magnéticos) y IV («ingeniería» → los materiales en el diseño en ingeniería).

TÉRMINOS CLAVE

Muchas revistas técnicas incluyen actualmente listas con una serie de «términos clave» con cada artículo. Estas palabras tienen el objetivo práctico de servir de ayuda para la búsqueda de información, pero también proporcionan un sumario de conceptos importantes en esa publicación. Con este espíritu se proporcionará una lista de términos clave al final de cada capítulo. Los estudiantes podrán utilizar esta lista como una guía de los conceptos importantes que deberán haber extraído de cada capítulo. En el Apéndice 7 se proporciona un glosario en el que se dan las definiciones de muchos de los términos clave de todos los capítulos.

aleación
arquitectura a escala atómica
arquitectura a escala microscópica
cerámico
cristalino
desvitrificado
ductilidad
Edad de Bronce
Edad de Hierro
Edad de Piedra
frágil
material compuesto
metálico
microcircuito
no cristalino
no metálico
plástico
plástico reforzado con fibra de vidrio
polietileno
polímero
procesado

refractario	silicato	vidrio
selección de materiales	sílice	vitrocerámica
semiconductor		

REFERENCIAS

Al final de cada capítulo, se citará una breve lista de referencias seleccionadas para indicar algunas fuentes principales de información para el estudiante que desee realizar lecturas complementarias. En el caso del Capítulo 1 las referencias están constituidas por algunos de los textos generales en el campo de la ciencia e ingeniería de materiales.

Askeland, D. R., y **P. P. Phule,** *The Science and Engineering of Materials*, 4th ed., Thomson Brooks/Cole, Pacific Grove, CA, 2003.

Callister, W. D., *Materials Science and Engineering. An Introduction*, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 2003.

Schaffer, J. P., A. Saxena, S. D. Antolovich, T. H. Sanders, Jr., y **S. B. Warner,** *The Science and Design of Engineering Materials*, 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, NY, 1999.

Smith, W. F., *Foundations of Materials Science and Engineering*, 3rd ed., McGraw-Hill Higher Education, Boston, MA, 2004.

PARTE I

FUNDAMENTOS

Capítulo 2. **El enlace atómico**
Capítulo 3. **Estructura cristalina: perfección**
Capítulo 4. **Defectos cristalinos y estructura no cristalina: imperfección**
Capítulo 5. **Difusión**
Capítulo 6. **Propiedades mecánicas**
Capítulo 7. **Propiedades térmicas**
Capítulo 8. **Análisis y prevención de fallos**
Capítulo 9. **Diagramas de fases: evolución del equilibrio microestructural**
Capítulo 10. **Cinética: tratamiento térmico**

Se comenzará la exploración en el campo de la *ciencia e ingeniería de materiales* centrando la atención sobre la *ciencia de materiales*. Los Capítulos 2 a 10 tratan diversos conceptos fundamentales de física y química. Un alumno podría haber encontrado muchos de los conceptos del Capítulo 2 (acerca del enlace atómico) en cursos previos. En el campo de la ciencia de materiales es especialmente interesante el papel del enlace atómico a la hora de establecer una clasificación de los materiales. El enlace metálico, iónico y covalente se corresponden aproximadamente con las categorías de metales, cerámicos y polímeros. En el Capítulo 3 se introducen las estructuras cristalinas de muchos materiales importantes, mientras el Capítulo 4 identifica diversas imperfecciones que se pueden encontrar en esas estructuras. En los Capítulos 3 y 4 también se incluye una introducción a diversas herramientas, como la difracción de rayos X y varios tipos de microscopios para la caracterización de dichas estructuras tanto a escala atómica como microscópica. En el Capítulo 5 se verá que algunos defectos estructurales juegan un papel fundamental en la difusión en estado sólido y, en el Capítulo 6, se estudiará cómo otros de esos defectos son los causantes de la deformación plástica en los metales. El Capítulo 7 introduce el comportamiento térmico de los materiales y, en el Capítulo 8 se verá que ciertos procesos térmicos y mecánicos (como el mecanizado o la soldadura) pueden conducir al fallo de los materiales. En el Capítulo 9 se introducirán los diagramas de fase, una herramienta efectiva en la predicción de las microestructuras de los materiales que se obtienen a velocidades relativamente bajas, manteniendo condiciones de equilibrio. En el Capítulo 10 acerca de la *cinética*, se verá el efecto de tratamientos con enfriamientos más rápidos, que producen microestructuras adicionales. A lo largo de la Parte I, se verá que los principios fundamentales de la física y la química subyacen al comportamiento en la práctica de los materiales para ingeniería.

Capítulo 2

El enlace atómico

2.1. **Estructura atómica**
2.2. **El enlace iónico**
Número de coordinación
2.3. **El enlace covalente**
2.4. **El enlace metálico**
2.5. **El enlace secundario o de Van der Waals**
2.6. **Materiales: clasificación en función del tipo de enlace**

En el Capítulo 1 se presentaron los tipos básicos de materiales que se encuentran a disposición de los ingenieros. Una de las bases de esa clasificación se halla en la naturaleza del enlace atómico. En el enlace atómico pueden distinguirse dos niveles diferentes. El *enlace primario*, que supone transferencia o compartición de electrones y produce una unión entre átomos adyacentes relativamente fuerte. El enlace iónico, el covalente y el metálico pertenecen a esta categoría. El *enlace secundario* implica una atracción relativamente débil entre átomos, en la que no existe transferencia ni compartición de electrones, como por ejemplo en los enlaces de Van der Waals. Cada uno de los cuatro tipos generales de materiales para ingeniería (metales, cerámicos y vidrios, polímeros y semiconductores) está asociado con un determinado tipo (o tipos) de enlace atómico. Los materiales compuestos son combinación de los tipos fundamentales.

2.1. ESTRUCTURA ATÓMICA

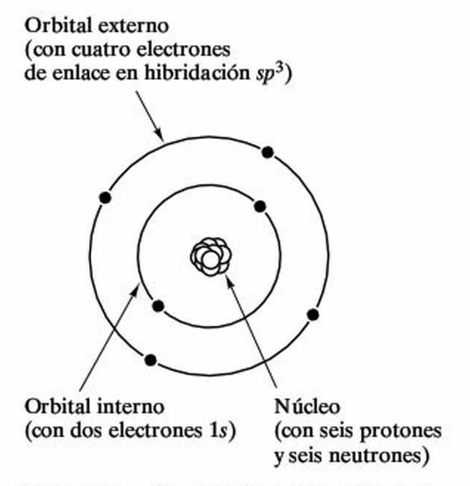


Figura 2.1. Esquema del modelo planetario de un átomo de C^{12}.

Para comprender el enlace atómico es preciso conocer previamente la estructura interna de los átomos individuales. Para ello es suficiente emplear un modelo planetario de la estructura atómica, en el que el átomo está constituido por una serie de **electrones** (los planetas) orbitando alrededor de un **núcleo** (el sol).

No es necesario tener en cuenta la estructura detallada del núcleo, para la cual los físicos han catalogado un gran número de partículas elementales en las últimas décadas. Como base para la identificación química de un determinado átomo, tan sólo será necesario considerar el número de **protones** y **neutrones** existentes en el núcleo. En la Figura 2.1 se representa el modelo planetario para un átomo de carbono. La ilustración es meramente un esquema y no está a escala. En realidad el núcleo es mucho más pequeño, aun cuando contiene casi toda la masa del átomo. Cada protón o neutrón tiene una masa de aproximadamente 1.66×10^{-24} g. Este valor se conoce como **unidad de masa atómica (uma)**. Es conveniente representar la masa de los materiales elementales en esas unidades. Por ejemplo, el isótopo más común del carbono es el C^{12} (representado en la Figura 2.1), que contiene en su núcleo seis protones y seis neutrones, con lo que su **masa atómica** es de 12 uma. También resulta conveniente indicar que existen 0.6023×10^{24} uma por gramo. Este valor tan elevado, conocido como **número de Avogadro**[1], representa el número de protones o de neutrones que se necesitan para producir una masa de 1 gramo. El número de Avogadro de átomos de un elemento dado se denomina **átomo-gramo**. Para un compuesto, el término correspondiente

[1] Amadeo Avogadro (1776-1856), físico italiano que, entre otras contribuciones, acuñó la palabra *molécula*. Por desgracia, su hipótesis de que todos los gases (a una temperatura y presión dadas) contienen el mismo número de moléculas por unidad de volumen no se le reconoció hasta después de su muerte.

es **mol**; es decir, que un mol de NaCl contiene el número de Avogadro de átomos de Na *y* el número de Avogadro de átomos de Cl.

El número de Avogadro de átomos de C^{12} tendría una masa de 12.00 g. En realidad, el carbono en la naturaleza tiene una masa de 12.011 uma debido a que no todos los átomos de carbono contienen seis neutrones en el núcleo. De hecho, algunos contienen siete. La diferente cantidad de neutrones (seis o siete en el caso del carbono) identifica a los diferentes **isótopos** —átomos de un mismo elemento con un número diferente de neutrones en el núcleo—. En la naturaleza, el 1.1 por ciento de los átomos de carbono corresponden al isótopo C^{13}. Sin embargo, el núcleo de todos los átomos de carbono contiene seis protones. En general, el número de protones que existen en el núcleo se conoce como **número atómico** del elemento. La bien conocida periodicidad de los elementos químicos está basada en este sistema de números atómicos y masas atómicas elementales, ordenados en **grupos** químicamente semejantes (columnas verticales) en una **tabla periódica** (Figura 2.2).

Si bien la identidad química del elemento está determinada por el núcleo, en el enlace atómico intervienen los electrones y los **orbitales electrónicos**. El electrón, con una masa de 0.911×10^{-27} g, prácticamente no contribuye a la masa atómica del elemento. Sin embargo esta partícula posee una carga negativa de 0.16×10^{-18} culombios (C), de igual magnitud a la carga de cada protón, $+0.16 \times 10^{-18}$ C. (Por supuesto, el neutrón es eléctricamente neutro.)

Los electrones son un ejemplo excelente de la dualidad onda-partícula; esto es, son entidades a escala atómica que presentan un comportamiento ondulatorio y corpuscular. No es objetivo de este libro describir los fundamentos de la mecánica

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.4	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.03	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)												

58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lw (260)

Figura 2.2. Tabla periódica de los elementos, en la cual se indican el número atómico y la masa atómica (en uma).

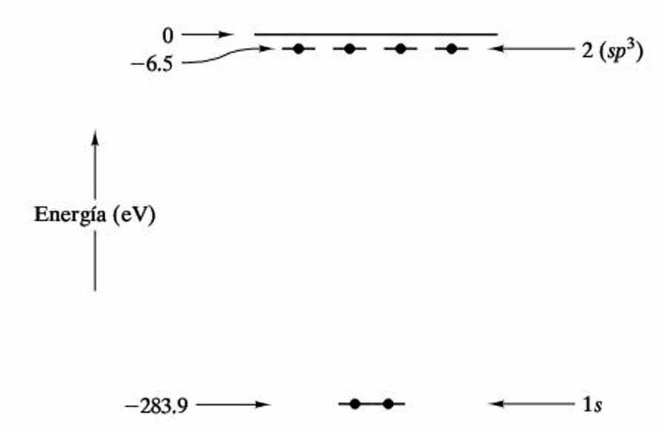


Figura 2.3. Diagrama de niveles de energía para los electrones del átomo de C^{12}. Obsérvese la convención de signos. Una energía de atracción es negativa. Los electrones 1*s* se hallan cercanos al núcleo (*véase* la Figura 2.1) y más fuertemente unidos a éste (con una energía de atracción de −283.9 eV). Los electrones situados en los orbitales externos tienen una energía de atracción de sólo −6.5 eV. El nivel cero de la energía de unión entre los electrones y el núcleo correspondería a un electrón que se hallara fuera del campo de potencial atractivo del núcleo.

cuántica que definen la naturaleza de los orbitales electrónicos (basada en el carácter ondulatorio de los átomos). Sin embargo, es útil exponer un breve resumen de la naturaleza de los orbitales electrónicos. Como se representa esquemáticamente en la Figura 2.1, los electrones se hallan agrupados en determinadas posiciones orbitales, fijas, alrededor del núcleo. Además, cada radio orbital está caracterizado por un **nivel de energía**, una energía de enlace fija entre el electrón y su núcleo. En la Figura 2.3 se presenta un *diagrama de niveles de energía* para los electrones en el caso del átomo de C^{12}. Es importante indicar que los electrones situados alrededor del núcleo de C^{12} ocupan esos niveles energéticos específicos, estando prohibidos los niveles energéticos intermedios. Las energías prohibidas corresponden a condiciones inaceptables desde el punto de vista de la mecánica cuántica, es decir, situaciones en que no pueden formarse ondas estacionarias.

En el Apéndice 1 se presenta una lista detallada de las configuraciones electrónicas de los elementos de la tabla periódica, junto a otros datos de interés. La disposición de la tabla periódica (Figura 2.2) es precisamente una manifestación del «llenado» sistemático de los orbitales electrónicos con electrones, como se resume en el Apéndice 1. La notación utilizada para identificar los orbitales electrónicos se deriva de los números cuánticos de la mecánica ondulatoria. Estos números enteros están relacionados con las soluciones de las ecuaciones de onda correspondientes. Este sistema de numeración no se expondrá con detalle en este libro, siendo suficiente conocer el sistema básico de denominación. Por ejemplo, en el Apéndice 1 se dice que existen dos electrones en un orbital 1*s*. El 1 es un número cuántico principal, e indica que se trata del primer nivel de energía, el más cercano al núcleo atómico. También existen dos electrones en cada uno de los orbitales 2*s* y 2*p*. La letra *s*, *p*, y siguientes, indica un conjunto adicional de números cuánticos. Esta notación, bastante tediosa, en la que se utilizan letras, proviene de la terminología de los primeros espectrógrafos. Los seis electrones del átomo de C^{12} se distribuyen, por tanto, como sigue: $1s^2 2s^2 2p^2$, o lo que es lo mismo, existen dos electrones en el orbital 1*s*, dos electrones en el orbital 2*s* y otros dos electrones en el orbital 2*p*. En realidad, los cuatro electrones del orbital más externo del átomo de C^{12} se redistribuyen de una forma más simétrica para dar lugar a la geometría característica del enlace entre átomos de carbono y átomos adyacentes (es decir, $1s^2 2s^1 2p^3$). Esta configuración sp^3 del segundo nivel de energía del carbono, deno-

minada **hibridación**, se indica en las Figuras 2.1 y 2.3, y se analizará con detalle en la Sección 2.3 (*véase* en particular la Figura 2.19.)

El enlace entre átomos adyacentes es un proceso fundamentalmente electrónico. Los fuertes **enlaces primarios** se forman cuando los orbitales externos se transfieren o se comparten entre los átomos. Los **enlaces secundarios**, más débiles, se forman como resultado de una atracción menos intensa entre las cargas positivas y negativas, pero sin que exista transferencia o compartición de electrones. En la sección siguiente se verán, de una forma sistemática, las distintas posibilidades de formación de enlace, comenzando con el enlace iónico.



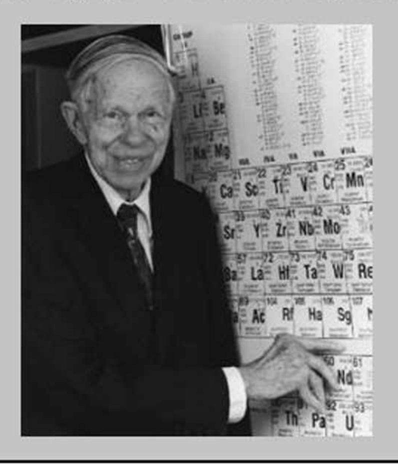
EL MUNDO MATERIAL

Dando nombre a un nuevo elemento químico

La tabla periódica es generalmente uno de los primeros aspectos que se introducen al adentrarse seriamente en la ciencia moderna. Esta disposición sistemática de los elementos químicos es, por supuesto, útil para comprender visualmente las similitudes y diferencias entre los distintos elementos químicos. El papel de la tabla periódica como un registro permanente de esa importante información a veces eclipsa el hecho de que, en algún momento, ha habido que dar un nombre a cada elemento. Algunos nombres, como el *hierro*, proceden del latín (de ahí el símbolo químico *Fe*, de la voz latina *ferrum*).

Algunos elementos recibieron su nombre en consideración al país en el que fueron descubiertos o sintetizados (ejemplo, el *germanio*, por «Germany», Alemania). Los avances en la física y la química durante el siglo XX han hecho posible la síntesis de nuevos elementos que no se encuentran en la naturaleza y que poseen números atómicos superiores al del uranio (93). Estos elementos transuránicos se han denominado frecuentemente en honor a grandes científicos del pasado (por ejemplo, *mendelevio* por Dimitri Mendeleev, químico ruso del siglo XIX, que ideó la tabla periódica). La autoridad a la cabeza de la síntesis de elementos transuránicos fue el D. Glenn Seaborg (1913-1999), profesor de Química en la Universidad de California, Berkeley. (Fue idea de Seaborg reconfigurar la tabla periódica original de Mendeleev extrayendo la serie de los actínidos de la tabla principal.) Seaborg y su equipo descubrieron el plutonio y otros nueve elementos transuránicos, incluido el elemento 106, que fue denominado *seaborgio.*

El profesor Seaborg recibió el singular honor de ser la primera persona en cuya memoria se había dado nombre a un elemento mientras aún vivía. Él consideró ese hecho como un honor mucho mayor que el Premio Nobel de Química, concedido en 1951. Aunque el seaborgio sólo ha sido sintetizado en pequeñas cantidades y probablemente no desempeñe un papel importante en la ciencia e ingeniería de materiales, su homónimo, el profesor Seaborg, fue un gran defensor de este campo. Su entusiasmo por los materiales proviene en gran parte de su larga permanencia como presidente de



IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	O
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg												

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

la Comisión de Energía Atómica (precedente del actual Departamento de Energía). En el número de Enero de 1980 de *ASM News* se citan unas palabras suyas: «la ciencia e ingeniería de materiales será esencial en el futuro para solucionar los problemas relacionados con las fuentes energéticas». La visión del Profesor Seaborg es tan válida hoy como lo era hace más de dos décadas.

EJEMPLO 2.1

El análisis químico en los laboratorios de materiales a menudo se realiza con un microscopio electrónico de barrido. Como se verá en la Sección 4.7, un haz de electrones genera una radiación X característica que puede emplearse para identificar distintos elementos químicos. Este aparato examina un volumen aproximadamente cilíndrico en la superficie de un material sólido. Calcúlese el número de átomos analizados en un cilindro de 1 mm de diámetro y 1 mm de profundidad sobre la superficie de una pieza maciza de cobre.

Solución

Partiendo del Apéndice 1,

$$\text{densidad del cobre} = 8.93\ \text{g/cm}^3$$

y

$$\text{masa atómica del cobre} = 63.55\ \text{uma.}$$

La masa atómica indica que existen

$$\frac{63.55\ \text{g Cu}}{\text{Número de Avogadro de átomos de cobre}}.$$

El volumen examinado es

$$V_{\text{examinado}} = \pi\left(\frac{1\ \mu\text{m}}{2}\right)^2 \times 1\ \mu\text{m} = 0.785\ \mu\text{m}^3 \times \left(\frac{1\ \text{cm}}{10^4\ \mu\text{m}}\right)^3 = 0.785 \times 10^{-12}\ \text{cm}^3.$$

En consecuencia, el número de átomos examinados es

$$N_{\text{examinados}} = \frac{8.93\ \text{g}}{\text{cm}^3} \times 0.785 \times 10^{-12}\ \text{cm}^3 \times \frac{0.602 \times 10^{24}\ \text{átomos}}{63.55\ \text{g}}$$
$$= 6.64 \times 10^{10}\ \text{átomos}.$$

EJEMPLO 2.2

Un mol de MgO sólido ocupa un volumen cúbico de 22.37 mm de lado. Calcúlese la densidad del MgO (en g/cm^3).

SOLUCIÓN

De acuerdo con el Apéndice 1,

$$\begin{aligned}\text{masa de 1 mol de MgO} &= \text{masa atómica del Mg (en g)}\\ &\quad + \text{masa atómica del O (en g)}\\ &= 24.31\ \text{g} + 16.00\ \text{g} = 40.31\ \text{g}.\end{aligned}$$

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{40.31\ \text{g}}{(22.37\ \text{mm})^3 \times 10^{-3}\ \text{cm}^3/\text{mm}^3} = 3.60\ \text{g/cm}^3.$$

EJEMPLO 2.3

Calcúlense las dimensiones de un cubo que contenga un mol de magnesio sólido.

SOLUCIÓN

Según el Apéndice 1,

$$\text{densidad del Mg} = 1.74\ \text{g/cm}^3.$$

$$\text{masa atómica del Mg} = 24.31\ \text{uma}.$$

$$\text{volumen de un mol} = \frac{24.31\ \text{g/mol}}{1.74\ \text{g/cm}^3} = 13.97\ \text{cm}^3/\text{mol}.$$

$$\text{lado del cubo} = (13.97)^{1/3}\ \text{cm} = 2.408\ \text{cm} \times 10\ \text{mm/cm} = 24.08\ \text{mm}.$$

A partir de este punto se propondrán algunos Problemas Prácticos, inmediatamente a continuación de los Ejemplos resueltos. Estos ejercicios están relacionados directamente con las soluciones anteriores y están pensados para proporcionar un entrenamiento cuidadosamente guiado en los primeros cálculos en cada área novedosa.



(Las soluciones a todos los problemas prácticos se proporcionan en los CD-ROM que se incluyen en el libro). Al final de cada capítulo se proponen problemas independientes y más complicados. En los apéndices se encontrarán las respuestas a casi todos los problemas.

PROBLEMA 2.1

Calcúlese el número de átomos contenidos en un cilindro de 1 μm de diámetro por 1 μm de profundidad de (**a**) magnesio y (**b**) plomo. (*Véase* el Ejemplo 2.1.)

PROBLEMA 2.2

A partir de la densidad del MgO calculada en el Ejemplo 2.2, obténgase la masa de un bloque de MgO refractario (resistente a las altas temperaturas) de dimensiones: 50 mm × 100 mm × 200 mm.

PROBLEMA 2.3

Calcúlense las dimensiones de (**a**) un cubo que contenga 1 mol de cobre y (**b**) un cubo que contenga 1 mol de plomo. (*Véase* el Ejemplo 2.3.)

2.2. EL ENLACE IÓNICO

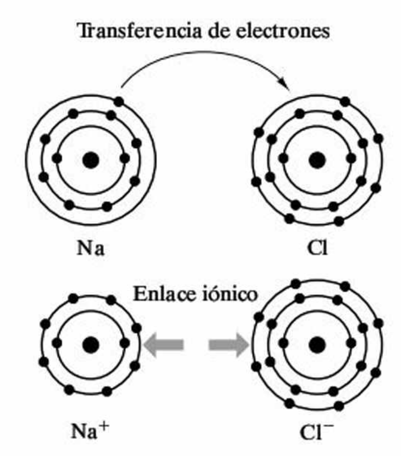


Figura 2.4. Enlace atómico entre átomos de cloro y de sodio. La transferencia de un electrón desde el Na al Cl crea un catión (Na^+) y un anión (Cl^-). El enlace iónico se establece debido a la interacción electrostática entre los iones de carga opuesta.

El **enlace iónico** es el resultado de una *transferencia de electrones* desde un átomo a otro. En la Figura 2.4 se muestra un enlace iónico entre el sodio y el cloro. La transferencia de un electrón *desde* el sodio se ve favorecida por el hecho de producir una configuración electrónica más estable; es decir, que la especie Na^+ resultante tiene completamente llena su **capa orbital** más externa, definiéndose la capa orbital como un conjunto de electrones en un orbital dado. De forma análoga, el cloro acepta con facilidad ese electrón, produciendo una especie estable, el Cl^-, que también tiene completa su capa más externa. Las especies con una carga eléctrica (Na^+ y Cl^-) se denominan **iones**, razón por la que este enlace se conoce como *enlace iónico*. El ion positivo (Na^+) se llama **catión**, y el ion negativo (Cl^-) se denomina **anión.**

Es importante destacar que el enlace iónico es *no direccional.* Un catión Na^+ cargado positivamente atrae por igual en todas las direcciones a cualquier anión Cl^- adyacente. En la Figura 2.5 está representado cómo se agrupan los iones Na^+ y Cl^- en el cloruro de sodio sólido (sal gema). Los detalles sobre su estructura se explicarán en el Capítulo 3. Por el momento, baste con indicar que se trata de un excelente ejemplo de un material constituido por enlaces iónicos, y que los iones Na^+ y Cl^- se van disponiendo apilados entre sí de forma sistemática para maximizar el número de iones de carga contraria que rodean a uno dado. En el NaCl, hay seis Na^+ rodeando a cada Cl^-, así como seis Cl^- rodeando a cada Na^+.

El enlace iónico es el resultado de la **atracción culómbica**[2] que se establece entre las especies con carga opuesta. Es conveniente dar un ejemplo de la naturaleza de la fuerza de enlace en el enlace iónico, porque la fuerza de atracción electrostática obedece a una ley sencilla y bien conocida,

$$F_c = \frac{-K}{a^2}, \tag{2.1}$$

donde F_c es la fuerza de atracción electrostática entre dos iones de carga opuesta, a es la distancia de separación entre los *centros* de los iones, y K es

$$K = k_0(Z_1 q)(Z_2 q), \tag{2.2}$$

donde Z es la **valencia** del ion cargado (por ejemplo, $+1$ para el Na^+ y -1 para el Cl^-), q es la carga de un electrón (0.16×10^{-18} C), y k_0 es una constante de proporcionalidad (9×10^9 V·m/C).

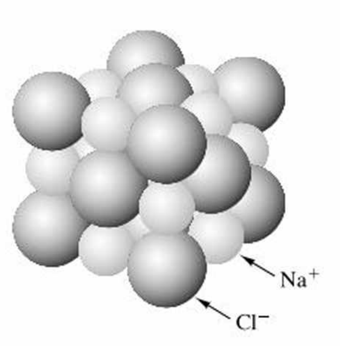


Figura 2.5. Empaquetamiento regular de iones Na^+ y Cl^- en el NaCl sólido. La figura es indicativa de la naturaleza no direccional del enlace iónico.

En la Figura 2.6 se ha representado la Ecuación 2.1, donde se demuestra cómo la fuerza de atracción electrostática aumenta rápidamente a medida que la distancia de separación entre los centros de dos iones adyacentes (a) disminuye. Esto, por su parte, implica que la **longitud o distancia de enlace** (a) debería ser idealmente cero. En realidad, lo cierto es que las distancias de enlace no son cero. Esto es así porque al tratar de acercar cada vez más dos iones de carga opuesta, se opone a la atracción electrostática una **fuerza de repulsión**, F_R, debida tanto al solapamiento de los campos eléctricos de igual signo (negativos) de cada ion, como a que se están tratando de acercar los dos núcleos cargados positivamente. La fuerza de repulsión, como función de a, sigue una ley exponencial:

$$F_R = \lambda e^{-a/\rho}, \tag{2.3}$$

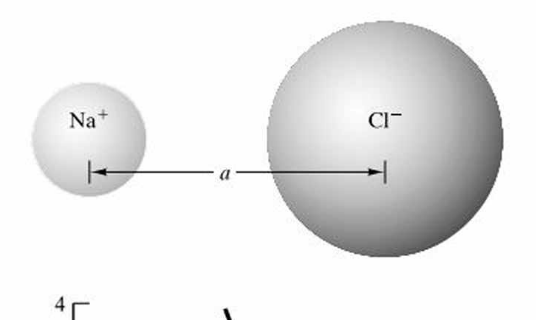
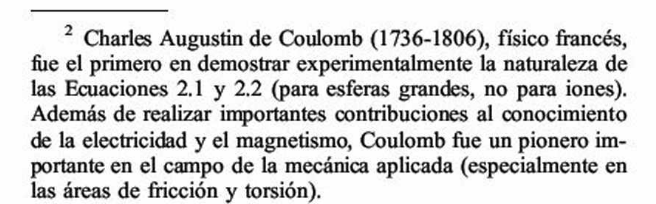


Figura 2.6. Representación de la fuerza de atracción electrostática (Ecuación 2.1) para un par Na^+-Cl^-.



[2] Charles Augustin de Coulomb (1736-1806), físico francés, fue el primero en demostrar experimentalmente la naturaleza de las Ecuaciones 2.1 y 2.2 (para esferas grandes, no para iones). Además de realizar importantes contribuciones al conocimiento de la electricidad y el magnetismo, Coulomb fue un pionero importante en el campo de la mecánica aplicada (especialmente en las áreas de fricción y torsión).

donde λ y ρ son constantes determinadas experimentalmente para cada par de iones. La **fuerza de enlace** es la fuerza neta de atracción (o repulsión) en función de la distancia de separación entre los dos átomos o iones. En la Figura 2.7 se representa la *curva de la fuerza de enlace* para un determinado par de iones, en la que la fuerza de enlace *neta*, $F(=F_c + F_R)$, se ha representado en función de a. La *distancia de equilibrio del enlace*, a_0, corresponde al punto en que las fuerzas de atracción y de repulsión se igualan ($F_c + F_R = 0$). Es necesario señalar el hecho de que la fuerza de atracción electrostática (Ecuación 2.1) domina cuando los valores de a son grandes, mientras la fuerza de repulsión (Ecuación 2.3) domina cuando los valores de a son pequeños. Hasta este punto, el texto se ha concentrado en la fuerza de atracción culómbica entre dos iones de carga opuesta. Por supuesto, al tratar de aproximar dos iones con carga de igual signo, se produciría una *fuerza de repulsión* electrostática (aparte del término F_R). En un sólido iónico como el de la Figura 2.5, los iones con carga de igual signo experimentan esta fuerza de «repulsión culómbica». Ciertamente, la cohesión neta del sólido se debe al hecho de que cualquier ion dado queda rodeado inmediatamente por iones de carga opuesta, para los que el término electrostático (Ecuaciones 2.1 y 2.2) es positivo, y éste es superior al término repulsivo, más pequeño, ya que la distancia entre iones de igual signo es mucho mayor.

También hay que indicar que es preciso aplicar externamente una fuerza de compresión para acercar los iones a una distancia menor que a_0. De forma análoga, es preciso aplicar externamente una fuerza de tracción para separar los iones entre sí. Esto tendrá una serie de implicaciones en el comportamiento mecánico de los sólidos, como se verá más adelante (en especial en el Capítulo 6).

La **energía de enlace**, E, está relacionada con la fuerza de enlace a través de la ecuación diferencial

$$F = \frac{dE}{da}. \tag{2.4}$$

Así, la curva correspondiente a la fuerza neta de enlace de la Figura 2.7 se deriva de la curva de energía de enlace. Esta relación puede apreciarse en la Figura 2.8, en la que se demuestra que la distancia de enlace en el equilibrio, a_0, que corresponde a la condición $F = 0$, también corresponde a un mínimo en la curva de energía. Esto es consecuencia de la Ecuación 2.5; es decir, la pendiente de la curva de energía en su mínimo es igual a cero:

$$F = 0 = \left(\frac{dE}{da}\right)_{a=a_0}. \tag{2.5}$$

Éste es un concepto importante en la ciencia de materiales, que aparecerá varias veces a lo largo de este libro. Las posiciones estables de los iones corresponden a un mínimo en la energía. Para mover los iones de su posición de equilibrio es preciso aplicar una energía al sistema (por ejemplo, una carga de tracción o de compresión).

Una vez que se ha establecido que existe una distancia de enlace de equilibrio, a_0, es de esperar que esa longitud sea la suma de los dos radios iónicos; en el caso del NaCl,

$$a_0 = r_{Na^+} + r_{Cl^-}. \tag{2.6}$$

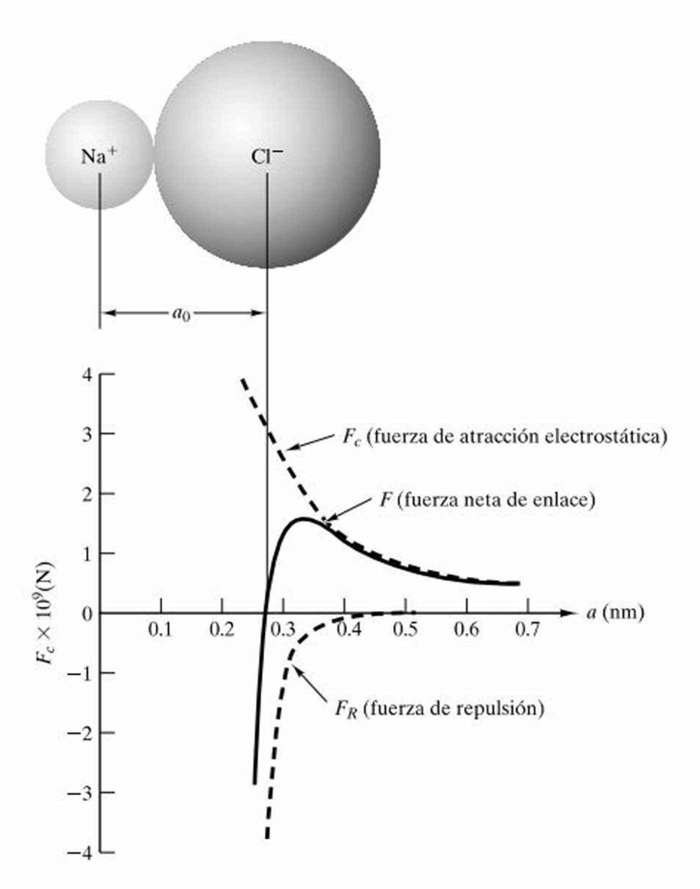


Figura 2.7. Representación de la fuerza neta de enlace para un par Na^+-Cl^-, que muestra una distancia o longitud de enlace de equilibrio $a_0 = 0.28$ nm.

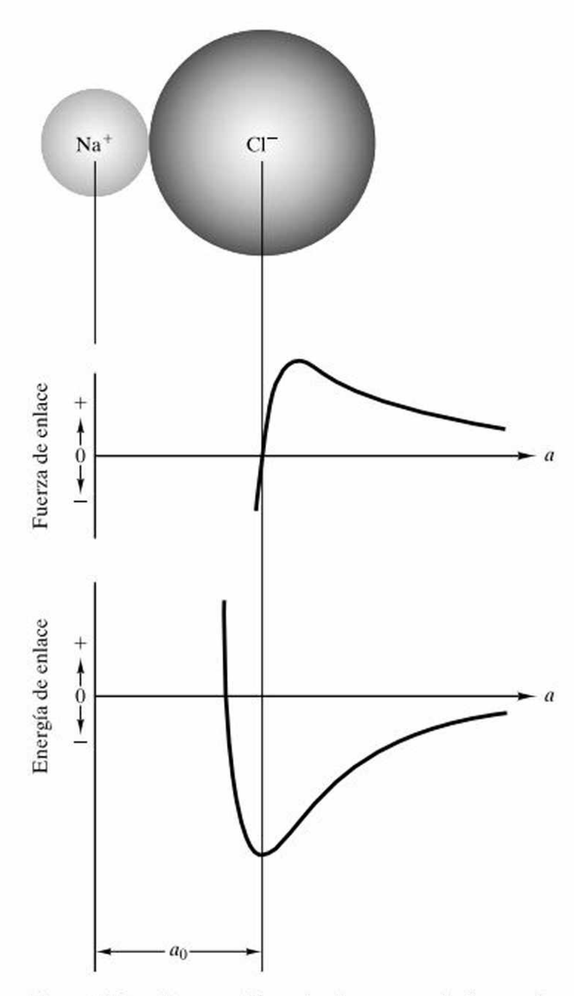


Figura 2.8. Comparación entre las curvas de fuerza de enlace y de energía de enlace para un par Na^+-Cl^-. Como $F = dE/da$, la distancia de equilibrio (a_0) se alcanza cuando $F = 0$ y E es mínima (*véase* la Ecuación 2.5).

Esta expresión implica que los dos iones sean esferas rígidas, que se tocan en un único punto. En la Sección 2.1 se hizo notar que, aunque los orbitales electrónicos se representan como partículas en órbita situadas en un radio fijo, la carga electrónica se halla comprendida en un intervalo de radios. Esto es válido tanto para los átomos neutros como para los iones. Un **radio atómico**, o **iónico**, es por tanto el radio correspondiente a la densidad electrónica media en el orbital electrónico más externo. En la Figura 2.9 se comparan tres modelos de un par de iones Na^+-Cl^-: (a) muestra un modelo planetario simple de los dos iones; (b) representa un modelo de **esferas rígidas**; y (c) muestra un modelo de **esferas flexibles**, en el que la densidad electrónica real de los orbitales externos del Na^+ y del Cl^- se extiende más allá de lo que indicaría la esfera rígida. La naturaleza exacta de las distancias reales de enlace, a_0, permite utilizar casi exclusivamente el modelo de esferas

rígidas a lo largo del libro. En el Apéndice 2 se proporciona una lista detallada de los radios iónicos calculados para un gran número de especies iónicas.

La ionización tiene un efecto importante sobre los radios efectivos (con el modelo de esferas rígidas) de las especies atómicas involucradas. Aunque en la Figura 2.4 no se indica este factor, cuando un átomo neutro pierde o gana un electrón, su radio varía. En la Figura 2.10 se puede ver la formación de un enlace iónico entre Na^+ y Cl^-. (Compárese con la Figura 2.4.) En este caso se han representado

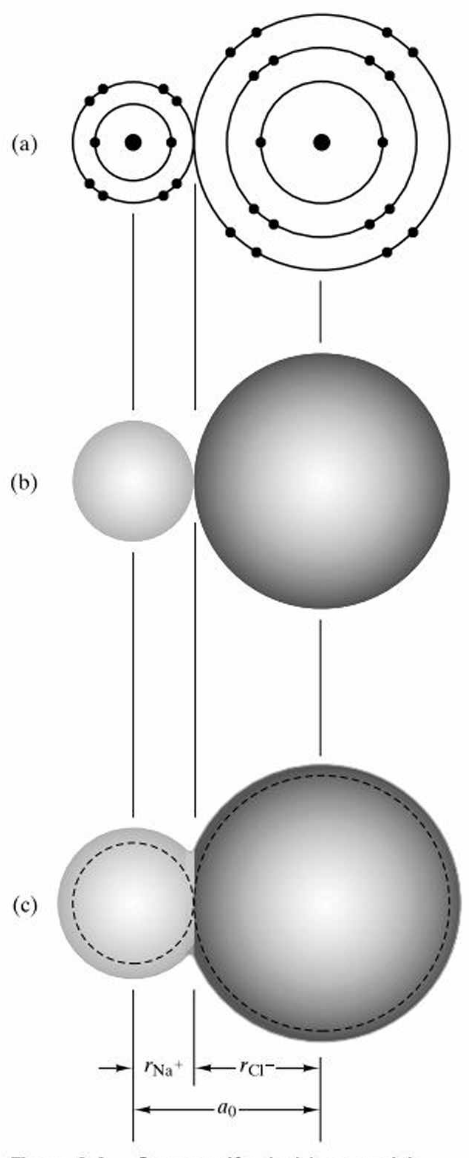


Figura 2.9. Comparación de (a) un modelo planetario para el par Na^+-Cl^- con (b) un modelo de esferas rígidas y (c) un modelo de esferas flexibles.

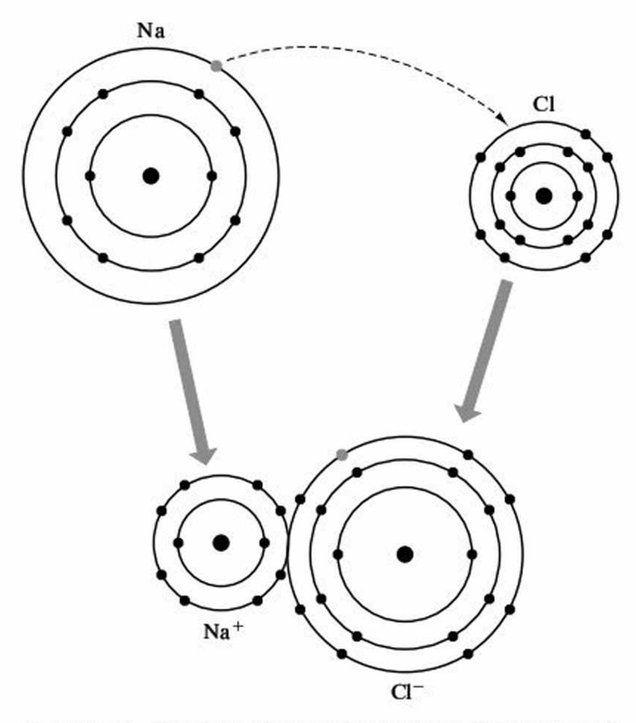


Figura 2.10. Formación de un enlace iónico entre el sodio y el cloro, en el que se representa el efecto de la ionización sobre los radios atómicos. El catión (Na^+) se hace más pequeño que el átomo neutro (Na), mientras que el anión (Cl^-) se hace mayor que el átomo neutro (Cl).

los tamaños atómicos e iónicos en la escala correcta. La pérdida de un electrón por parte del átomo de sodio deja 10 electrones más cercanos al núcleo, que sigue conteniendo 11 protones, disminuyendo entonces el radio efectivo. Por el contrario, cuando el átomo de cloro gana un electrón, existen 18 electrones alrededor de un núcleo con 17 protones, y por tanto aumenta el radio efectivo.

NÚMERO DE COORDINACIÓN

Ya se ha introducido anteriormente en esta sección la naturaleza no direccional del enlace iónico. En la Figura 2.5 se halla representada la estructura del NaCl, con seis Na^+ rodeando a cada Cl^-, y viceversa. El **número de coordinación** (NC) es el número de iones (o átomos) adyacentes que rodean a un determinado ion (o átomo) de referencia. Para cada ion, el número de coordinación en la Figura 2.5 es 6, esto es, cada ion tiene seis iones vecinos inmediatos o más próximos.

En los compuestos iónicos, el índice de coordinación del ion de menor tamaño puede calcularse de forma sistemática considerando el mayor número de iones de mayor tamaño (con carga opuesta) que pueden estar en contacto, o coordinados, con dicho ion de menor tamaño. El número de coordinación depende directamente de los tamaños relativos de los dos iones de carga opuesta. Este tamaño relativo se caracteriza a través de la **relación entre radios** (r/R), donde r es el radio del ion de menor tamaño y R es el radio del ion de mayor tamaño.

Como ejemplo de la dependencia del número de coordinación con la relación entre radios, se ha considerado el caso $r/R = 0.20$. En la Figura 2.11 se ve cómo el mayor número de iones de gran tamaño que pueden rodear al de menor tamaño es 3. Cualquier intento para situar cuatro iones de gran tamaño alrededor y en contacto con el menor ion exige un solapamiento de los iones de mayor tamaño, lo que supone una condición de gran inestabilidad debido a las altas fuerzas de repulsión. El valor mínimo de r/R para el que es posible tener una coordinación tres ($r/R = 0.155$) puede verse en la Figura 2.12, en la que los iones de mayor tamaño están en contacto con el ion de menor tamaño y también entre sí. Un valor de r/R menor de 0.155 no permite obtener una coordinación tres, por la misma razón por

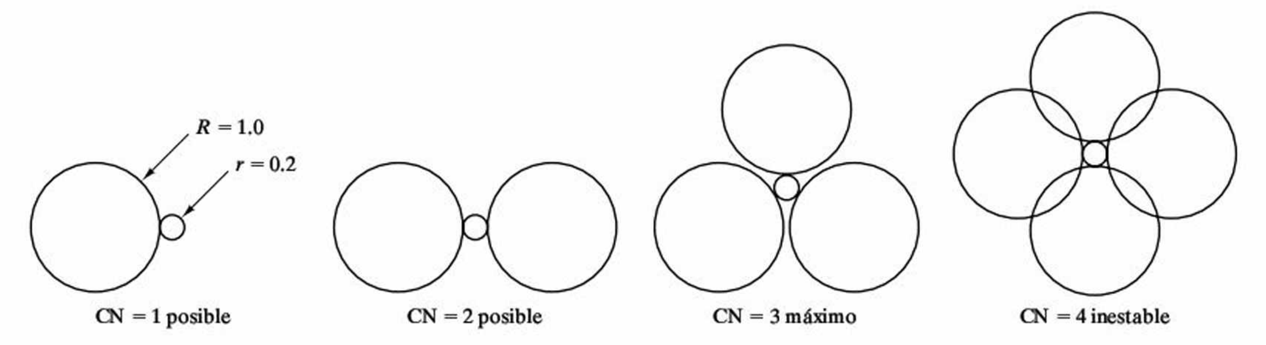


Figura 2.11. El mayor número de iones de radio R que pueden coordinar un átomo de radio r es 3, cuando la relación entre radios es $r/R = 0.2$. (*Nota:* La inestabilidad para $NC = 4$ puede reducirse, aunque no eliminarse, permitiendo un acoplamiento tridimensional, en lugar de uno coplanar, de los iones de mayor tamaño.).

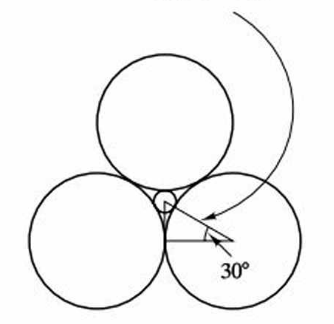


Figura 2.12. La relación mínima entre radios, r/R, que puede producir coordinación tres es 0.155.

la que era inestable la coordinación cuatro en la Figura 2.11. Si r/R es superior a 0.155, la coordinación tres es estable (por ejemplo, en la Figura 2.11, en la que $r/R = 0.20$), y esto es así hasta que se alcanza el valor $r/R = 0.225$, momento en el cual ya es posible obtener una coordinación cuatro. En la Tabla 2.1 se resume la relación entre el número de coordinación y la relación entre radios. Cuando r/R aumenta hasta 1, es posible tener un número de coordinación igual a 12. Como se indica en el Ejemplo 2.8, los cálculos realizados a partir de la Tabla 2.1 sirven como guía, no son predicciones absolutas.

Una pregunta obvia es: «¿Por qué la Tabla 2.1 no incluye relaciones entre radios superiores a 1?». Evidentemente, puede haber más de 12 pequeños iones tocando simultáneamente un único ion de gran tamaño. Sin embargo, hay restricciones prácticas al conectar juntos los grupos de coordinación de la Tabla 2.1 en una estructura periódica, tridimensional,

Tabla 2.1. Número de coordinación en el enlace iónico.

Número de coordinación	Relación entre radios r/R	Geometría de coordinación
2	$0 < \frac{r}{R} < 0.155$	
3	$0.155 \leqslant \frac{r}{R} < 0.225$	
4	$0.225 \leqslant \frac{r}{R} < 0.414$	
6	$0.414 \leqslant \frac{r}{R} < 0.732$	
8	$0.732 \leqslant \frac{r}{R} < 1$	
12	1	o[a]

[a] La geometría de la izquierda corresponde a la estructura hexagonal compacta (hcp), y la de la derecha a la estructura cúbica centrada en las caras (fcc). Estas estructuras cristalinas se verán en el Capítulo 3.

y el número de coordinación para los iones de mayor tamaño tiende a ser menor que 12. De nuevo la Figura 2.5 constituye un buen ejemplo, en el que el número de coordinación del Na^+ es 6, como predice el valor de r/R (=0.098 nm/0.181 nm=0.54), y el empaquetamiento regular de los iones de sodio de coordinación seis, a su vez, hace que el número de coordinación del Cl^- sea 6. Estos detalles estructurales se verán con más detalle en el Capítulo 3. Alguien podría preguntarse también por qué no aparecen los números de coordinación 5, 7, 9, 10 y 11. No se consideran debido a la dificultad de integrar esas coordinaciones en las estructuras cristalinas, repetitivas, descritas en el Capítulo 3.

EJEMPLO 2.4

(a) Compárense las configuraciones electrónicas de los átomos e iones de la Figura 2.4.
(b) ¿Qué gases nobles poseen configuraciones electrónicas análogas a las de los iones de la Figura 2.4?

Solución

(a) De acuerdo con el Apéndice 1,

$$\text{Na:}\quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$$

y

$$\text{Cl:}\quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5.$$

Como el Na pierde el electrón de su orbital externo (3*s*), transformándose en un ion Na^+,

$$\text{Na}^+\text{:}\quad 1s^2 2s^2 2p^6.$$

Como el Cl gana un electrón, que se incorpora a su orbital más externo, transformándose en un ion Cl^-, su capa 3*p* queda completamente llena:

$$\text{Cl}^-\text{:}\quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6.$$

(b) A partir del Apéndice 1,

$$\text{Ne:}\quad 1s^2 2s^2 2p^6,$$

configuración electrónica equivalente a la del Na^+ (por supuesto, los núcleos del Ne y del Na^+ son diferentes), y

$$\text{Ar:}\quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6,$$

equivalente a la configuración electrónica del Cl^- (de nuevo, los núcleos son diferentes).

EJEMPLO 2.5

(a) Utilizando los valores de los radios iónicos del Apéndice 2, determínese la fuerza de atracción electrostática entre el Na^+ y el Cl^- en el NaCl.

(b) ¿Cuál es la fuerza de repulsión en ese caso?

SOLUCIÓN

(a) Según se indica en el Apéndice 2,

$$r_{Na^+} = 0.098 \text{ nm}$$

y

$$r_{Cl^-} = 0.181 \text{ nm}.$$

Entonces,

$$a_0 = r_{Na^+} + r_{Cl^-} = 0.098 \text{ nm} + 0.181 \text{ nm} = 0.278 \text{ nm}.$$

A partir de las Ecuaciones 2.1 y 2.2,

$$F_c = -\frac{k_0(Z_1 q)(Z_2 q)}{a_0^2},$$

donde ya se ha utilizado la distancia de equilibrio del enlace. Sustituyendo los datos numéricos en la ecuación, se obtiene

$$F_c = -\frac{(9 \times 10^9 \text{ V}\cdot\text{m/C})(+1)(0.16 \times 10^{-18} \text{ C})(-1)(0.16 \times 10^{-18} \text{ C})}{(0.278 \times 10^{-9} \text{ m})^2}$$

Como $1 \text{ V}\cdot\text{C} = 1 \text{ J}$, se tiene que

$$F_c = 2.98 \times 10^{-9} \text{ N}.$$

Nota. Este resultado puede compararse con los datos de las Figuras 2.6 y 2.7.

(b) Como $F_c + F_R = 0$,

$$F_R = -F_c = -2.98 \times 10^{-9} \text{ N}.$$

EJEMPLO 2.6

Repítase el Ejemplo 2.5 para el Na_2O, óxido que entra a formar parte de muchos cerámicos y vidrios.

SOLUCIÓN

(a) Según el Apéndice 2,

$$r_{Na^+} = 0.098 \text{ nm}$$

y

$$r_{O^{2-}} = 0.132 \text{ nm}.$$

Entonces,

$$a_0 = r_{Na^+} + r_{O2-} = 0.098 \text{ nm} + 0.132 \text{ nm} = 0.231 \text{ nm}.$$

De nuevo,

$$F_c = -\frac{k_0(Z_{1q})(Z_2 q)}{a_0^2} =$$

$$= -\frac{(9 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{m/C})(+1)(0.16 \times 10^{-18} \text{ C})(-2)(0.16 \times 10^{-18} \text{ C})}{(0.231 \times 10^{-9} \text{ m})^2}$$

$$= 8.64 \times 10^{-9} \text{ N}.$$

(b) $F_R = -F_c = -8{,}64 \times 10^{-9}$ N.

EJEMPLO 2.7

Calcúlese la relación mínima entre radios iónicos para obtener un número de coordinación 8.

SOLUCIÓN

A la vista de la Tabla 2.1, puede decirse que los iones deben estar en contacto a lo largo de una diagonal del cubo. Si se denomina l a la longitud del lado del cubo,

$$2R + 2r = \sqrt{3}l.$$

Para obtener esa coordinación con una relación entre radios mínima, los iones de mayor tamaño deben estar también en contacto entre sí (a lo largo de la arista del cubo), con lo que

$$2R = l$$

La combinación de ambas expresiones conduce a

$$2R + 2r = \sqrt{3}(2R).$$

Entonces

$$2r = 2R(\sqrt{3} - 1)$$

y

$$\frac{r}{R} = (\sqrt{3} - 1) = 1.732 - 1 = 0.732.$$

Nota. No existe una manera sencilla de visualizar estructuras tridimensionales de este tipo. Puede ser útil realizar un esquema con distintos cortes a lo largo del cubo de la Tabla 2.1, representando los iones a escala. En el Capítulo 3 se verán muchos más ejercicios de este tipo.

EJEMPLO 2.8

Estímese el número de coordinación del catión en cada uno de estos óxidos cerámicos: Al_2O_3, B_2O_3, CaO, MgO, SiO_2 y TiO_2.

SOLUCIÓN

En el Apéndice 2 puede verse que $r_{Al^{3+}} = 0.057$ nm, $r_{B^{3+}} = 0.02$ nm, $r_{Ca^{2+}} = 0.106$ nm, $r_{Mg^{2+}} = 0.078$ nm, $r_{Si^{4+}} = 0.039$ nm, $r_{Ti^{4+}} = 0.064$ nm y $r_{O^{2-}} = 0.132$ nm.

Para el Al_2O_3,

$$\frac{r}{R} = \frac{0.057 \text{ nm}}{0.132 \text{ nm}} = 0.43,$$

valor para el que en la Tabla 2.1 se obtiene

$$\text{NC} = 6.$$

Para el B_2O_3,

$$\frac{r}{R} = \frac{0.02 \text{ nm}}{0.132 \text{ nm}} = 0.15, \quad \text{para el cual CN} = 2\text{ [3]}.$$

Para el CaO,

$$\frac{r}{R} = \frac{0.106 \text{ nm}}{0.132 \text{ nm}} = 0.80, \quad \text{para el cual CN} = 8.$$

Para el MgO,

$$\frac{r}{R} = \frac{0.078 \text{ nm}}{0.132 \text{ nm}} = 0.59, \quad \text{para el que NC} = 6.$$

Para el SiO_2,

$$\frac{r}{R} = \frac{0.039 \text{ nm}}{0.132 \text{ nm}} = 0.30, \quad \text{para el cual NC} = 4.$$

Para el TiO_2,

$$\frac{r}{R} = \frac{0.064 \text{ nm}}{0.132 \text{ nm}} = 0.48, \quad \text{para el cual NC} = 6.$$

PROBLEMA 2.4

(a) Realícese un esquema similar al de la Figura 2.4 en el que se muestren los átomos e iones de Mg y O en el MgO. **(b)** Compárense las configuraciones electrónicas de los átomos e iones dibujados en el apartado (a). **(c)** Indíquese qué átomos de gas noble poseen configuraciones electrónicas equivalentes a las del apartado (a). (*Véase* el Ejemplo 2.4.)

---

[3] El NC real para el B_2O_3 es 3, y para el CaO es 6. Estas discrepancias se deben a una combinación de la incertidumbre en la estimación del radio iónico y de la direccionalidad del enlace a causa del carácter parcialmente covalente del mismo.

PROBLEMA 2.5

(a) Empleando los valores para los radios iónicos del Apéndice 2, calcúlese la fuerza de atracción culómbica del par iónico Mg^{2+}-O^{2-}. **(b)** ¿Cuál es la fuerza de repulsión en este caso? (*Véanse* los Ejemplos 2.5 y 2.6.)

PROBLEMA 2.6

Calcúlese la relación entre radios mínima para tener un número de coordinación **(a)** 4 y **(b)** 6. (*Véase* el Ejemplo 2.7.)

PROBLEMA 2.7

En el capítulo siguiente se verá que el MgO, CaO, FeO y NiO poseen todos ellos una estructura cristalina igual a la del NaCl. Como resultado de ello, en todos esos casos el ion metálico tendrá el mismo número de coordinación (6). Los casos del MgO y del CaO se trataron en el Ejemplo 2.8. Mediante el cálculo de la relación entre radios, compruébese si el número de coordinación del FeO y del NiO es NC = 6.

2.3. EL ENLACE COVALENTE

Si bien el enlace iónico es no direccional, el **enlace covalente** es altamente direccional. El nombre *covalente* procede de la compartición de los electrones de valencia entre dos átomos adyacentes. Los **electrones de valencia** son aquellos electrones situados en los orbitales electrónicos externos que forman parte del enlace[4]. En la Figura 2.13 está ilustrado el enlace covalente en una molécula de gas cloro (Cl_2) según (a) un modelo planetario comparado con (b) la **densidad electrónica** real, que se concentra claramente a lo largo de la línea recta que une los dos núcleos de Cl. Bajo los epígrafes (c) y (d) se presentan, respectivamente, las representaciones comunes electrón-punto (en las que cada punto representa un electrón) y mediante líneas de enlace.

En la Figura 2.14a se muestra una representación mediante líneas de enlace de otra molécula covalente, el etileno (C_2H_4). La línea doble entre los dos carbonos indica un **doble enlace**, una compartición covalente de dos pares de electrones de valencia. Cuando el doble enlace se convierte en dos enlaces sencillos, las moléculas adyacentes de etileno pueden unirse covalentemente entre sí, formándose una molécula de cadena larga, el *polietileno* (Figura 2.14b). Estas **moléculas poliméricas**, en las que cada unidad C_2H_4 constituye un *monómero*, componen la base estructural de los polímeros. En el Capítulo 13 se analizarán estos materiales con detalle. Por el momento, baste con indicar que estas moléculas de cadena larga tienen la suficiente flexibilidad para llenar un espacio tridimensional gracias a una estructura complicada en la que la molécula se va enrollando sobre sí misma.

---

[4] Recuérdese que, en el enlace iónico, la valencia del Na^+ era $+1$ porque se transfería un electrón desde el catión al anión.

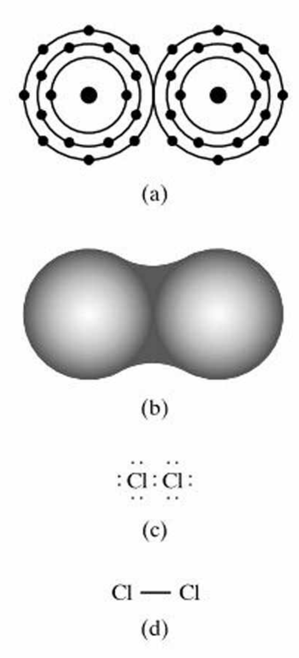


Figura 2.13. En la figura se muestra el enlace covalente en una molécula de gas cloro, Cl_2: (a) un modelo planetario, comparado con (b) la densidad electrónica real, (c) un esquema de electrón-punto y (d) un esquema mediante líneas de enlace.

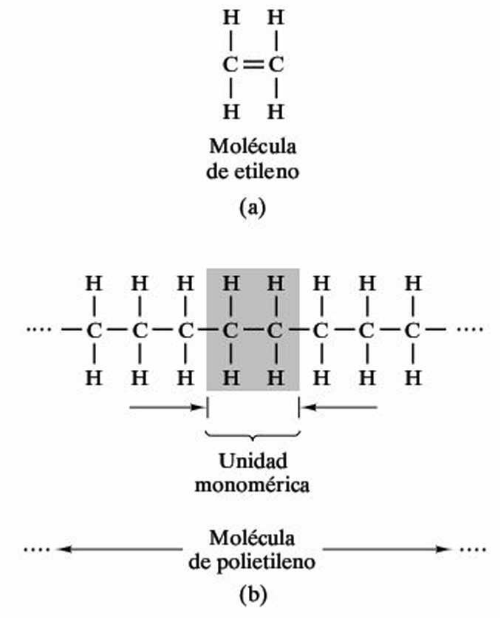


Figura 2.14. (a) Molécula de etileno (C_2H_4), comparada con (b) una molécula de polietileno $(C_2H_4)_n$, que se obtiene como resultado de la conversión del doble enlace C═C en dos enlaces simples C—C.

En la Figura 2.15 se presenta un esquema bidimensional de esta estructura, parecida a la del «espagueti». Las líneas rectas entre C y C, y entre C y H, representan enlaces fuertes, covalentes. Entre las secciones vecinas de las largas cadenas moleculares sólo existen enlaces débiles, o secundarios. Estos enlaces secundarios son los que actúan como «eslabones débiles», y son la causa de las bajas resistencias y las bajas temperaturas de fusión de los polímeros tradicionales. Por el contrario, el diamante, con una dureza excepcionalmente elevada y una temperatura de fusión superior a los 3500 °C, posee enlaces covalentes entre cada par de átomos de C adyacentes (Figura 2.16).

Es importante destacar que el enlace covalente puede dar lugar a números de coordinación bastante menores que los predichos a través de la relación entre radios, como se hacía en el enlace iónico. Para el diamante, la relación entre radios para dos átomos de carbono del mismo tamaño es $r/R = 1.0$, pero en la Figura 2.16 se ve que el número de coordinación es 4 en lugar de 12, como se indica en la Tabla 2.1. En este caso, el número de coordinación del carbono viene caracterizado por su hibridación sp^3 característica, en la cual los cuatro electrones de la capa más externa del átomo de carbono están compartidos con los átomos adyacentes en direcciones equiespaciadas (*véase* la Sección 2.1).

En algunos casos, las consideraciones de empaquetamiento eficiente de la Tabla 2.1 concuerdan con la geometría del enlace covalente. Por ejemplo, la unidad estructural básica en los minerales de silicato, y muchos cerámicos y vidrios

Figura 2.15. Representación esquemática bidimensional de la estructura similar al «espagueti» del polietileno sólido.

comerciales, es el tetraedro SiO_4^{4-} que se muestra en la Figura 2.17. El silicio está situado justo debajo del carbono en el grupo IVA de la tabla periódica y exhibe un comportamiento químico semejante. El silicio forma una gran cantidad de compuestos con coordinación cuatro. La unidad de SiO_4^{4-} mantiene esa configuración en el enlace pero, al mismo tiempo, tiene un fuerte carácter iónico, que incluye la concordancia con la Tabla 2.1. La relación entre radios ($r_{Si^{4+}}/r_{O^{2-}}$ = 0.039 nm/0.132 nm = 0.295) está dentro de los límites ($0.225 < r/R < 0.414$) que producen la máxima eficiencia de coordinación iónica con un NC = 4. De hecho, el enlace Si—O tiene, aproximadamente, una naturaleza mitad iónica (con transferencia de electrones) y mitad covalente (con compartición de electrones).

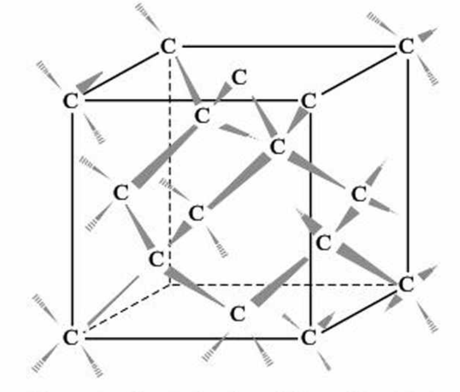


Figura 2.16. Estructura tridimensional del enlace covalente en el carbono sólido (diamante). Cada átomo de carbono (C) puede formar cuatro enlaces covalentes con otros cuatro átomos de carbono. (Esta geometría puede compararse con la estructura cúbica del diamante de la Figura 3.23.) En este dibujo, se ha representado en perspectiva la línea de enlace del enlace covalente para llamar la atención sobre la disposición espacial de los átomos de carbono.

Las curvas de fuerza y energía de enlace en el caso del enlace covalente son parecidas a las de la Figura 2.8 para el enlace iónico. La diferente naturaleza de los dos tipos de enlace implica, por supuesto, que no pueden aplicarse las ecuaciones que proporcionan la fuerza del enlace iónico (Ecuaciones 2.1 y 2.2). Sin embargo, en ambos casos se aplica la misma terminología de energía de enlace y distancia de enlace (Figura 2.18). En la Tabla 2.2 se reflejan los valores de la energía de enlace y la distancia de enlace para los principales enlaces covalentes.

Otra importante característica de los sólidos covalentes es el **ángulo de enlace**, determinado por la naturaleza direccional de la

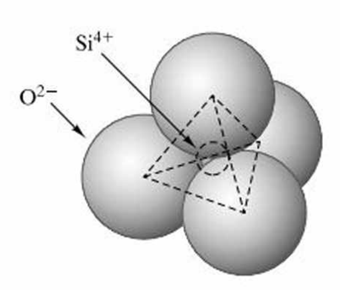


Figura 2.17. El tetraedro SiO_4^{4-} representado como una agrupación de iones. En la realidad, el enlace Si—O presenta un carácter iónico y covalente.

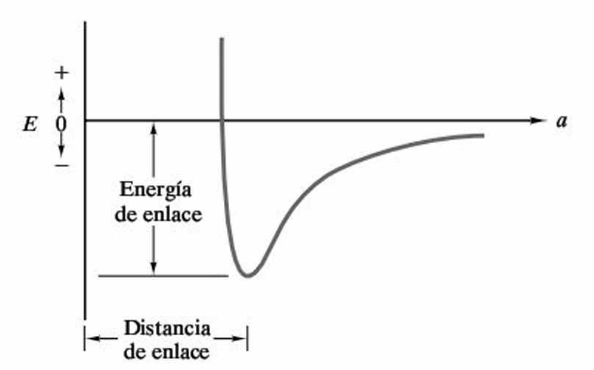


Figura 2.18. La forma general de la curva de energía de enlace, así como la terminología asociada, se aplica en el caso del enlace covalente de la misma manera que para el enlace iónico. (Esto mismo es cierto también para el enlace metálico y el enlace secundario.)

Tabla 2.2. Energías y longitudes de enlace para enlaces covalentes representativos.

Enlace	Energía de enlace[a] kcal/mol	Energía de enlace[a] kJ/mol	Longitud del enlace, nm
C—C	88[b]	370	0.154
C═C	162	680	0.130
C≡C	213	890	0.120
C—H	104	435	0.110
C—N	73	305	0.150
C—O	86	360	0.140
C═O	128	535	0.120
C—F	108	450	0.140
C—Cl	81	340	0.180
O—H	119	500	0.100
O—O	52	220	0.150
O—Si	90	375	0.160
N—H	103	430	0.100
N—O	60	2150	0.120
F—F	38	160	0.140
H—H	104	435	0.074

Fuente: L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 4th ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA, 1980.

[a] Aproximado. Los valores varían con la naturaleza de los enlaces adyacentes. Por ejemplo, el metano (CH_4) posee el valor indicado en la tabla para su enlace C—H; sin embargo, la energía del enlace C—H es cerca de un 5 por ciento menor en el CH_3Cl, y un 15 por ciento menor en el $CHCl_3$.

[b] Todos los valores de las energías de formación son negativos (la energía es liberada), y los valores de energía correspondientes a la ruptura de enlaces son positivos (es preciso aportar energía).

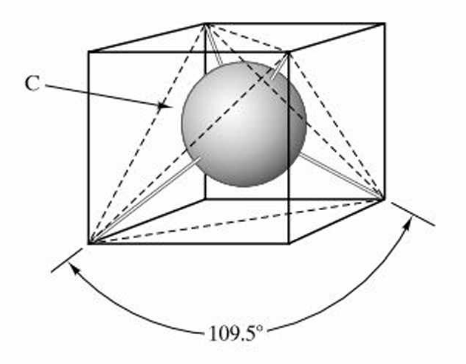


Figura 2.19. Configuración tetraédrica de los enlaces covalentes en el caso del carbono. El ángulo de enlace es de 109.5°.

distribución compartida de los electrones de valencia. En la Figura 2.19 puede verse el ángulo de enlace para un átomo característico de carbono, que tiende a formar cuatro enlaces equiespaciados. Esta configuración tetraédrica (*véase* la Figura 2.17) proporciona un ángulo de enlace de 109.5°. Este ángulo de enlace puede variar ligeramente en función de las especies con las que se establece el enlace, o por la existencia de dobles enlaces, etc. En general, los ángulos de enlace en los que interviene el carbono están próximos a los 109.5° ideales.

EJEMPLO 2.9

Esquematícese el proceso de polimerización del policloruro de vinilo (PVC), sabiendo que la molécula de cloruro de vinilo es C_2H_3Cl.

SOLUCIÓN

Como en la Figura 2.14, la molécula de cloruro de vinilo puede representarse como

```
H   H
|   |
C ═ C
|   |
H   Cl
```

La polimerización tendría lugar cuando se unieran varias moléculas adyacentes de cloruro de vinilo, por transformación de sus dobles enlaces en enlaces simples.

```
       H   H   H   H   H   H   H   H   H   H
       |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
··· —C—C—C—C—C—C—C—C—C—C— ···
       |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
       H   Cl  H   Cl  H   Cl  H   Cl  H   Cl
                  ——→| unidad |←——
                     monomérica
```

EJEMPLO 2.10

Calcúlese la energía de reacción para la polimerización del policloruro de vinilo del Ejemplo 2.9.

SOLUCIÓN

En general, cada enlace C═C se rompe para originar dos enlaces simples C—C:

$$\mathrm{C{=}C} \rightarrow 2\mathrm{C{-}C}.$$

Empleando los datos de la Tabla 2.2, la energía asociada con esta reacción es

$$680 \text{ kJ/mol} \rightarrow 2(370 \text{ kJ/mol}) = 740 \text{ kJ/mol}.$$

La energía de reacción es entonces

$$(740 - 680) \text{ kJ/mol} = 60 \text{ kJ/mol}.$$

Nota. De acuerdo con la nota al pie de la Tabla 2.2, se ha visto que esta energía de reacción se desprende durante el proceso de polimerización, haciendo de él una reacción espontánea en la cual el producto, el policloruro de vinilo, es estable en comparación con las moléculas individuales de cloruro de vinilo. Debido a que son los átomos de carbono de la cadena molecular los que intervienen en el cálculo de la energía de reacción, y no los átomos laterales, esta energía de reacción es también la del polietileno (Figura 2.14) y la de otros polímeros «vinílicos».

EJEMPLO 2.11

Calcúlese la longitud de una cadena de polietileno $-(C_2H_4)-_n$, donde $n = 500$.

SOLUCIÓN

Si se miran sólo los átomos de carbono que constituyen el esqueleto de la cadena polimérica, debe tenerse en cuenta que el ángulo de enlace característico es de 109.5°.

54.75°
C C C C C C C C
109.5°
l

Esto produce una longitud efectiva de enlace, *l*, de

$$l = (\text{longitud del enlace C—C}) \times \text{sen}\, 54.75°.$$

Empleando la Tabla 2.2 se obtiene

$$l = (0.154 \text{ nm})(\text{sen}\, 54.75°) = 0.126 \text{ nm}.$$

Como existen dos longitudes de enlace por monómero, y hay 500 monómeros, la longitud total de la molécula, L, es

$$L = 500 \times 2 \times 0.126 \text{ nm} = 126 \text{ nm} = 0.126\ \mu\text{m}.$$

Nota. En el Capítulo 13 se calculará el grado en que estas largas moléculas lineales se enrollan sobre sí mismas.

PROBLEMA 2.8

En la Figura 2.14 puede verse la polimerización del polietileno $\text{-(}C_2H_4\text{)-}_n$. En el Ejemplo 2.9 se muestra la polimerización del policloruro de vinilo $\text{-(}C_2H_3Cl\text{)-}_n$. Realícese un esquema semejante para la polimerización del polipropileno $\text{-(}C_2H_3R\text{)-}_n$, donde R es un grupo CH_3.

PROBLEMA 2.9

Empléese un esquema para ilustrar la polimerización del poliestireno, $\text{-(}C_2H_3R\text{)-}_n$, donde R es un grupo benceno, C_6H_5.

PROBLEMA 2.10

Calcúlese la energía de reacción para la polimerización de **(a)** el polipropileno (*véase* el Problema 2.8) y **(b)** el estireno (*véase* el Problema 2.9).

PROBLEMA 2.11

La longitud de una molécula promedio de polietileno en un envase transparente es de 0.2 μm. ¿Cuál es el grado medio de polimerización (n) para este material? (*Véase* el Ejemplo 2.11.)

2.4. EL ENLACE METÁLICO

En el enlace iónico existía una transferencia de electrones y era no direccional. El enlace covalente suponía la compartición de electrones, y era direccional. En el tercer tipo de enlace primario, el **enlace metálico**, existe una distribución compartida de electrones y es no direccional. En este caso, se dice que los electrones de valencia son **electrones deslocalizados**, esto es, que la probabilidad de que estén asociados a uno cualquiera de un gran número de átomos adyacentes es la misma. En los metales típicos, esta deslocalización está asociada a todo el material, lo que da lugar a una nube, o gas, de electrones (Figura 2.20). Este «gas» móvil es la base de la alta conductividad eléctrica de los metales. (El papel de la estructura electrónica en la producción de electrones de conducción en los metales se estudiará en la Sección 15.2.)

De nuevo se aplica el concepto de un **pozo** o **canal de energía**, como se ve en la Figura 2.18. Al igual que en el caso del enlace iónico, los ángulos de enlace y los números de coordinación se determinan principalmente mediante consideracio-

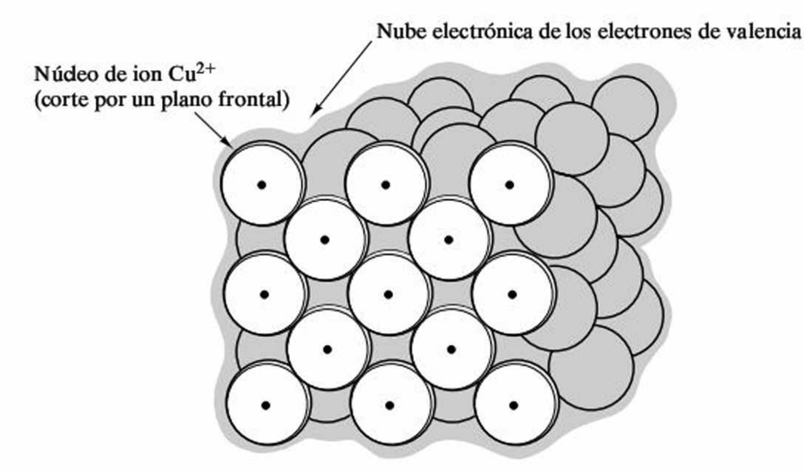


Figura 2.20. Enlace metálico, consistente en una nube o gas de electrones. Se muestra un corte imaginario a través de la cara frontal de la estructura cristalina del cobre, que revela la existencia de núcleos de ion Cu^{2+} enlazados entre sí mediante los electrones de valencia deslocalizados.

nes de eficiencia en el empaquetamiento. Debido a esto, los números de coordinación suelen ser altos (8 y 12). En relación con la curva de energía de enlace, se presenta en el Apéndice 2 una lista detallada de los radios atómicos de los elementos, en la que se incluyen elementos metálicos importantes. En el Apéndice 2 también se proporciona una lista de los radios iónicos. Algunas de estas especies iónicas pueden encontrarse en cerámicos y vidrios de importancia. Un análisis del Apéndice 2 revela que el radio del núcleo del ion metálico que interviene en el enlace metálico (Figura 2.20) difiere sustancialmente del radio del ion metálico del cual se han extraído los electrones de valencia.

En lugar de una lista de las energías de enlace para los metales y cerámicos, similar a la incluida para los compuestos covalentes en la Tabla 2.2, son más útiles los datos que representan las energías asociadas al sólido en conjunto que a un par de átomos (o iones) aislados. Por ejemplo, en la Tabla 2.3 se muestra una lista de calores de sublimación de algunos metales comunes y de sus óxidos (que resultan ser algunos compuestos cerámicos comunes). El calor de sublimación representa la cantidad de energía térmica necesaria para transformar 1 mol de sólido directamente en vapor a una determinada temperatura. Es un buen índice de la fuerza de

Tabla 2.3. Calores de sublimación (a 25 °C) de algunos metales y sus óxidos.

	Calor de sublimación			Calor de sublimación	
Metal	**kcal/mol**	**kJ/mol**	**Óxido metálico**	**kcal/mol**	**kJ/mol**
Al	78	326			
Cu	81	338			
Fe	100	416	FeO	122	509
Mg	35	148	MgO	145	605
Ti	113	473	α-TiO	143	597
			TiO_2 (rutilo)	153	639

Fuente: Datos de *JANAF Thermochemical Tables*, 2nd ed., National Standard Reference Data Series, Natl. Bur. Std. (U.S.), 37 (1971), y Suplemento en *J. Phys. Chem. Ref. Data 4* (1), 1-175 (1975).

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
1 H 2.1																	2 He –
3 Li 1.0	4 Be 1.5											5 B 2.0	6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0	10 Ne –
11 Na 0.9	12 Mg 1.2											13 Al 1.5	14 Si 1.8	15 P 2.1	16 S 2.5	17 Cl 3.0	18 Ar –
19 K 0.8	20 Ca 1.0	21 Sc 1.3	22 Ti 1.5	23 V 1.6	24 Cr 1.6	25 Mn 1.5	26 Fe 1.8	27 Co 1.8	28 Ni 1.8	29 Cu 1.9	30 Zn 1.6	31 Ga 1.6	32 Ge 1.8	33 As 2.0	34 Se 2.4	35 Br 2.8	36 Kr –
37 Rb 0.8	38 Sr 1.0	39 Y 1.2	40 Zr 1.4	41 Nb 1.6	42 Mo 1.8	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.2	46 Pd 2.2	47 Ag 1.9	48 Cd 1.7	49 In 1.7	50 Sn 1.8	51 Sb 1.9	52 Te 2.1	53 I 2.5	54 Xe –
55 Cs 0.7	56 Ba 0.9	57-71 La-Lu 1.1-1.2	72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 1.7	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.2	78 Pt 2.2	79 Au 2.4	80 Hg 1.9	81 Tl 1.8	82 Pb 1.8	83 Bi 1.9	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn –
87 Fr 0.7	88 Ra 0.9	89-102 Ac-No 1.1-1.7															

Figura 2.21. Electronegatividades de los elementos. (De Linus Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals; An Introduction to Modern Structural Chemistry,* 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.)

enlace relativa del sólido. Sin embargo, hay que tener precaución al comparar directamente con las energías de enlace de la Tabla 2.2, que corresponden a pares de átomos específicos. De cualquier modo, las magnitudes de las energías de las Tablas 2.2 y 2.3 son comparables.

En este capítulo se ha visto que la naturaleza de los enlaces químicos entre átomos del mismo elemento depende de la transferencia o compartición de electrones entre átomos adyacentes. El químico estadounidense Linus Pauling definió de forma sistemática la **electronegatividad** como la capacidad de un átomo para atraer electrones hacia sí. La Figura 2.21 resume los valores de electronegatividades de Pauling para los elementos de la tabla periódica. En el Capítulo 1 se mencionó que la mayoría de los elementos de la tabla periódica son metales en la naturaleza (Figura 1.3). En general los valores de electronegatividades aumentan de izquierda a derecha en la tabla periódica, siendo el cesio y el francio (grupo I A) los que tienen los valores más bajos (0.7) y el flúor (en el grupo VII A) el que posee un valor más alto (4.0). Claramente los elementos metálicos tienden a tener los valores de electronegatividad más bajos, y los elementos no metálicos los valores más elevados. Aunque Pauling basó sus electronegatividades en datos termomecánicos para moléculas, se verá en la Sección 4.1 que los datos de la Figura 2.21 son útiles para predecir la naturaleza de las aleaciones metálicas.

EJEMPLO 2.12

Algunos metales, como el Fe-α, poseen una estructura cúbica centrada en el cuerpo, en la que los átomos poseen un número de coordinación igual a 8. Discútase esto a la vista de la predicción de la Tabla 2.1, en la que se indica que el enlace no direccional de esferas de igual tamaño debería proporcionar un número de coordinación de 12.

SOLUCIÓN

La presencia de cierto carácter covalente en estos materiales predominantemente metálicos puede reducir el número de coordinación por debajo del valor predicho (*véase* el Ejemplo 2.8).

PROBLEMA 2.12

Discútase el bajo número de coordinación (CN = 4) de la estructura del diamante cúbico, que poseen algunos sólidos elementales, como el silicio. (*Véase* el Ejemplo 2.12.)

2.5. EL ENLACE SECUNDARIO O DE VAN DER WAALS

La causa principal de la cohesión en un material dado es uno o varios de los tres enlaces primarios descritos hasta ahora. Como se vio en la Tabla 2.2, las energías de enlace típicas varían entre 200 y 700 kJ/mol ($\approx$50 a 170 kcal/mol). Es posible obtener cierto enlace atómico (con una energía de enlace bastante menor) sin que existan transferencia o compartición de electrones. Este tipo de enlace se denomina *enlace secundario*, o **enlace de Van der Waals**[5]. El mecanismo del enlace secundario es algo similar al del enlace iónico (esto es, la atracción de cargas opuestas). La diferencia clave es que no hay transferencia de electrones[6]. La atracción depende de las distribuciones asimétricas de carga positiva y negativa dentro de cada átomo o molécula que interviene en el enlace. Tal asimetría de carga se conoce como **dipolo**. Existen dos tipos de enlaces secundarios, en función de que la asimetría de carga sea (1) transitoria o (2) permanente.

En la Figura 2.22 se muestra cómo dos átomos neutros pueden llegar a desarrollar entre ellos una fuerza de enlace débil gracias a una ligera distorsión en sus distribuciones de carga. El ejemplo es el argón, un gas noble, que no tiene tendencia a formar enlaces primarios por tener un orbital externo completo y estable. Un átomo de argón aislado posee una distribución perfectamente esférica de carga negativa rodeando a su núcleo positivo. Sin embargo, cuando se acerca otro átomo de argón, la carga negativa se desplaza ligeramente hacia el núcleo positivo del átomo adyacente. Esta ligera distorsión en la distribución de carga tiene lugar al mismo tiempo en los dos átomos. El resultado es un *dipolo inducido*. Como el grado de distorsión de carga relacionado con un dipolo inducido es pequeño, la magnitud del dipolo resultante es pequeña, y produce una energía de enlace relativamente baja (0.99 kJ/mol o 0.24 kcal/mol).

---

[5] Johannes Diderik van der Waals (1837-1923), físico holandés, mejoró las ecuaciones de estado de los gases teniendo en cuenta el efecto de las fuerzas secundarias de enlace. Su brillante investigación fue publicada inicialmente como una tesis a partir de sus estudios de física, realizados en su tiempo libre. La aceptación inmediata del trabajo le llevó a cambiar su cargo de director en una escuela secundaria por el de profesor de la Universidad de Amsterdam.

[6] Los enlaces primarios se conocen a veces como *enlaces químicos*, denominándose entonces *enlaces físicos* a los enlaces secundarios.

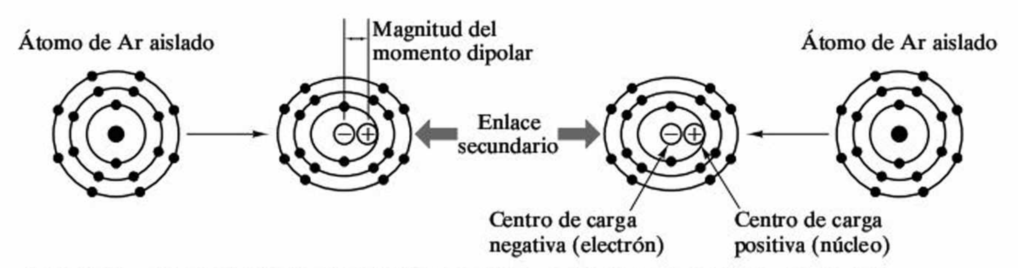
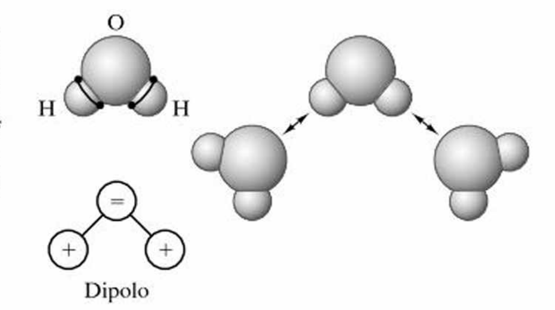


Figura 2.22. Desarrollo de dipolos inducidos en átomos adyacentes de argón, lo que permite la formación de un enlace secundario, débil. El grado de distorsión producido en la distribución de carga se ha exagerado en la figura.

Las energías asociadas al enlace secundario son mayores cuando se trata de moléculas que contienen *dipolos permanentes*. Quizá el mejor ejemplo en este caso sea el **puente de hidrógeno**, que une moléculas adyacentes de agua, H_2O (Figura 2.22). Debido a la naturaleza direccional de la distribución de electrones compartidos en los enlaces covalentes O—H, los átomos de H se convierten en centros de carga positiva y los átomos de O en centros de carga negativa dentro de cada molécula de H_2O. La mayor separación de carga en una **molécula polar**, una molécula con una separación de carga permanente, origina un mayor **momento dipolar** (producto de la carga por la distancia entre los centros de carga positiva y negativa) y, por tanto, una mayor energía de enlace (21 kJ/mol o 5 kcal/mol). En polímeros como el polietileno, el enlace secundario entre cadenas poliméricas contiguas es de este tipo.

También es importante destacar que una de las propiedades únicas del agua se debe precisamente a la existencia de puentes de hidrógeno. La expansión del agua al congelarse se debe al alineamiento regular y repetitivo de moléculas de H_2O adyacentes, como se puede ver en la Figura 2.23. Esto produce una estructura relativamente abierta. Al fundirse, las moléculas de H_2O adyacentes mantienen el puente de hidrógeno, al tiempo que se disponen de forma más aleatoria y densa.

Figura 2.23. Enlace por puente de hidrógeno. Este enlace secundario se forma entre dos dipolos permanentes, correspondientes a dos moléculas de agua adyacentes. (De W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials,* Vol. 1: *Structures*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.)



EJEMPLO 2.13

Un forma corriente de describir la curva de energía de enlace (Figura 2.18) en el caso del enlace secundario es el potencial «6-12», el cual establece que

$$E = -\frac{K_A}{a^6} + \frac{K_R}{a^{12}},$$

donde K_A y K_R son constantes de atracción y repulsión, respectivamente. Esta forma relativamente sencilla es una solución que proporciona la mecánica cuántica para este tipo de enlace. Dados $K_A = 10.37 \times 10^{-78}$ J·m^6 y $K_R = 16.16 \times 10^{-135}$ J·m^{12}, calcúlese la energía de enlace y la longitud de enlace del argón.

SOLUCIÓN

La longitud de enlace (en el equilibrio) se alcanza cuando $dE/da = 0$:

$$\left(\frac{dE}{da}\right)_{a=a_0} = 0 = \frac{6K_A}{a_0^7} - \frac{12K_R}{a_0^{13}}.$$

Reagrupando términos se obtiene

$$a_0 = \left(2\,\frac{K_R}{K_A}\right)^{1/6} = \left(2 \times \frac{16.16 \times 10^{-135}}{10.37 \times 10^{-78}}\right)^{1/6} \text{m} = 0.382 \times 10^{-9}\ \text{m} = 0.382\ \text{nm}.$$

Como la energía de enlace es igual a $E(a_0)$,

$$E(0.382\ \text{nm}) = -\frac{K_A}{(0.382\ \text{nm})^6} + \frac{K_R}{(0.382\ \text{nm})^{12}}$$

$$= -\frac{(10.37 \times 10^{-78}\ \text{J}\cdot\text{m}^6)}{(0.382 \times 10^{-9}\ \text{m})^6} + \frac{(16.16 \times 10^{-135}\ \text{J}\cdot\text{m}^{12})}{(0.382 \times 10^{-9}\ \text{m})^{12}}$$

$$= -1.66 \times 10^{-21}\ \text{J}.$$

Para 1 mol de Ar,

$$E_{\text{enlace}} = -1.66 \times 10^{-21}\ \text{J/enlace} \times 0.602 \times 10^{24}\ \frac{\text{enlaces}}{\text{mol}} = -0.999 \times 10^3\ \text{J/mol}$$

$$= -0.999\ \text{kJ/mol}.$$

Nota. Esta energía de enlace es menos del 1 por ciento del valor de cualquier enlace primario (covalente) de los que aparecen en la Tabla 2.2. También habría que destacar que la nota al pie de la Tabla 2.2 indica una convención de signo (la energía de enlace es negativa).

PROBLEMA 2.13

En el Ejemplo 2.13 se calcularon la energía de enlace y la longitud de enlace del argón (suponiendo un potencial «6-12»). Dibújese E en función de a en el intervalo comprendido entre 0.33 y 0.80 nm.

PROBLEMA 2.14

A partir de la información del Ejemplo 2.13, dibújese la curva de fuerza del enlace de Van der Waals del argón (es decir, F en función de a, en el mismo intervalo que se consideró en el Problema 2.13).

2.6. MATERIALES: CLASIFICACIÓN EN FUNCIÓN DEL TIPO DE ENLACE

Comparando las temperaturas de fusión de los diferentes tipos de enlace que se han descrito es posible obtener una idea bastante aproximada de sus energías de enlace relativas. El **punto de fusión** de un sólido indica la temperatura a la que debe ser sometido el material para proporcionarle la energía térmica suficiente para que se produzca la rotura de sus enlaces cohesivos. En la Tabla 2.4 aparecen los ejemplos representativos utilizados en este capítulo. En el caso del polietileno debe añadirse una nota especial, por el carácter mixto del enlace. Como se explicó

Tabla 2.4. Comparación entre las temperaturas de fusión de algunos de los materiales más representativos del Capítulo 2.

Material	Tipo de enlace	Temperatura de fusión (°C)
NaCl	Iónico	801
C (diamante)	Covalente	~3550
$-(C_2H_4)-_n$	Covalente y secundario	~120 [a]
Cu	Metálico	1084.87
Ar	Secundario (dipolo inducido)	−189
H_2O	Secundario (dipolo permanente)	0

[a] A causa de lo irregular de la estructura polimérica del polietileno, éste no posee una temperatura de fusión exacta. En lugar de ello, se ablanda a medida que aumenta la temperatura por encima de los 120 °C. En este caso, el valor de 120 °C es una «temperatura de servicio», y no una verdadera temperatura de fusión.

en la Sección 2.3, el enlace secundario es una unión débil, y la consecuencia es que el material pierde su estructura rígida por encima de 120°C aproximadamente. Este no es exactamente un punto de fusión, sino una temperatura por encima de la cual el material se ablanda rápidamente al aumentar la temperatura. La irregularidad de la estructura polimérica (Figura 2.15) produce longitudes de enlace secundario variables, y por tanto energías del enlace variables. Más importante que la variación en la energía de enlace es el valor medio, que resulta ser relativamente bajo. Si bien el polietileno y el diamante poseen enlaces covalentes C—C similares, la ausencia de enlaces secundarios, débiles, en el diamante le permite mantener la estructura rígida más de 3000 °C por encima del polietileno.

Hasta ahora se han visto los cuatro tipos principales de enlace atómico, tres enlaces primarios (iónico, covalente y metálico) y el enlace secundario. Por tradición se distinguen tres materiales estructurales fundamentales (metales, cerámicos y polímeros), que están relacionados directamente con los tres tipos de enlace primario (metálico, iónico y covalente, respectivamente). Se trata de un concepto muy útil, aunque ya se ha indicado en las Secciones 2.3 y 2.5 que los polímeros deben su comportamiento a la existencia de enlaces covalentes y secundarios al mismo tiempo. También se hizo notar en la Sección 2.3 que algunos de los cerámicos más importantes presentan un fuerte carácter iónico y covalente a la vez. En

Tabla 2.5. Carácter del enlace de los cuatro tipos fundamentales de materiales para ingeniería.

Tipo de material	Carácter del enlace	Ejemplo
Metal	Metálico	Hierro (Fe) y aleaciones férreas
Cerámicos y vidrios	Iónico/covalente	Sílice (SiO_2): cristalina y no cristalina
Polímeros	Covalente y secundario	Polietileno $\left(C_2H_4 \right)_n$
Semiconductores	Covalente o covalente/iónico	Silicio (Si) o sulfuro de cadmio (CdS)

la Tabla 2.5 se resume el carácter del enlace asociado con los cuatro tipos fundamentales de materiales para ingeniería, junto con algunos ejemplos representativos. Debería recordarse que el carácter mixto del enlace en los cerámicos hace referencia a la doble naturaleza, iónica y covalente a la vez, de un determinado enlace (por ejemplo, Si—O), mientras que el carácter mixto del enlace en el caso de los polímeros se refiere a la existencia de enlaces de diferente naturaleza dentro de un mismo material, covalente (por ejemplo, C—H) y secundario (por ejemplo, entre cadenas moleculares). La contribución relativa de los diferentes tipos de enlace se puede representar gráficamente en la forma de un tetraedro de tipos de enlace (Figura 2.24), en el que cada vértice del tetraedro corresponde a un tipo puro de enlace. En el Capítulo 14 se agregará otra perspectiva en la clasificación de materiales: la conductividad eléctrica. Esto será una consecuencia directa de la naturaleza del enlace, y tendrá una especial utilidad cuando se defina el carácter único de los semiconductores.

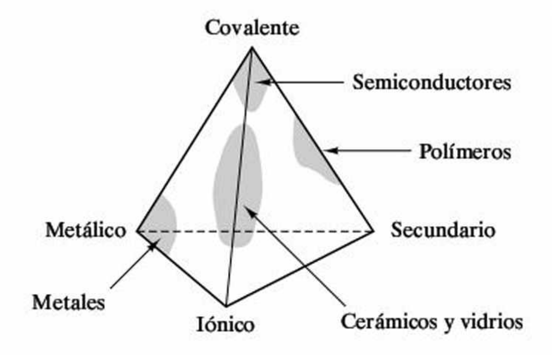


Figura 2.24. En el tetraedro de la figura se ha tratado de representar la contribución relativa de los diferentes tipos de enlace a cada una de las cuatro categorías fundamentales de materiales para ingeniería (los tres tipos estructurales y los semiconductores).

RESUMEN

Una forma de clasificar los materiales para ingeniería es en función de su enlace atómico. Si bien la naturaleza química de cada átomo viene determinada por el número de protones y neutrones en su núcleo, la naturaleza del enlace atómico queda determinada por el comportamiento de los electrones que orbitan alrededor del núcleo.

Existen tres tipos de enlaces fuertes, o primarios, que producen la cohesión en los sólidos. En primer lugar, el enlace iónico, que implica una transferencia de electrones y es no direccional. Como consecuencia de la transferencia electrónica se crea un par de iones de carga opuesta. La fuerza de atracción entre los iones es de naturaleza electrostática. Se establece una distancia de equilibrio iónico debido a las elevadas fuerzas de repulsión que se producen al tratar de solapar los dos núcleos atómicos. La naturaleza no direccional del enlace iónico permite tener números de coordinación que vienen determinados estrictamente por la eficiencia del empaquetamiento geométrico (que está dada por la relación entre radios). En segundo lugar, el enlace covalente implica la existencia de una distribución compartida de electrones y presenta una alta direccionalidad. Esto da lugar a números de coordinación relativamente bajos y a estructuras atómicas más abiertas. En tercer lugar, el enlace metálico implica la compartición de toda una serie de electrones deslocalizados, que producen un enlace no direccional. La nube o gas de electrones resultante es la causante de la alta conductividad eléctrica. La naturaleza no direccional determina los elevados números de coordinación, como sucede en el enlace iónico. Es posible tener una forma de enlace más débil, en ausencia de transferencia o compartición de electrones. Este enlace secundario es el resultado de la atracción entre dipolos eléctricos transitorios o permanentes.

La clasificación de los materiales para ingeniería asigna un determinado tipo de enlace, o combinación de enlaces, a cada categoría. Los metales están constituidos por enlaces metálicos. Los cerámicos y los vidrios implican enlaces iónicos, aunque generalmente con un fuerte carácter covalente. Los polímeros poseen normalmente fuertes enlaces covalentes a lo largo de las cadenas poliméricas, pero existen enlaces secundarios débiles entre cadenas adyacentes. El enlace secundario actúa como un eslabón débil en la estructura, proporcionando resistencias y temperaturas de fusión característicamente bajas. Los semiconductores tienen una naturaleza predominantemente covalente, aunque algunos compuestos semiconductores tienen un fuerte carácter iónico. Estas cuatro categorías de materiales para ingeniería son, por tanto, los tipos básicos. Los materiales compuestos son una combinación de los tres primeros tipos fundamentales y poseen las características de enlace de sus constituyentes.

TÉRMINOS CLAVE

ángulo de enlace
anión
átomo-gramo
atracción culómbica
capa orbital
catión
densidad electrónica
dipolo
distancia de enlace
doble enlace
electrón
electrón de valencia
electrón deslocalizado
electronegatividad
energía de enlace
enlace covalente
enlace iónico
enlace metálico
enlace primario
enlace secundario
enlace de Van der Waals
esfera flexible
esfera rígida
fuerza de enlace
fuerza de repulsión
grupo
hibridación
ion
isótopo
masa atómica
mol
molécula polar
molécula polimérica
momento dipolar
neutrón
nivel de energía

núcleo
número atómico
número de Avogadro
número de coordinación
orbital electrónico
pozo de energía
protón
puente de hidrógeno
punto de fusión
radio atómico
radio iónico
relación entre radios
tabla periódica
unidad de masa atómica
valencia

REFERENCIAS

Casi cualquier texto elemental de química, a nivel de bachillerato, constituye un buen complemento para este capítulo. Por ejemplo:

Brown, T. L., H. E. LeMay, Jr., y **B. E. Bursten,** *Chemistry—The Central Science*, 8th ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2000.

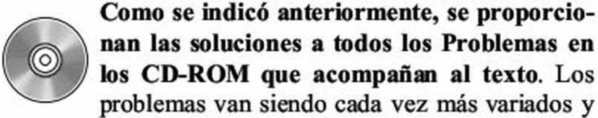
Oxtoby, D. W., H. P. Gillis y **N. H. Nachtrieb,** *Principles of Modern Chemistry*, 5th ed., Thomson Brooks/Cole, Pacific Grove, CA, 2002

Petrucci, R. H., W. S. Harwood, y **F. G. Herring,** *General Chemistry—Principles and Modern Applications*, 8th ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2002.

PROBLEMAS

De ahora en adelante se proporcionarán un conjunto de problemas al final de cada capítulo. Los profesores notarán que hay pocos problemas con carácter subjetivo, descriptivo, que aparecen tan a menudo en los textos sobre materiales. Se ha pensado que tales problemas son a menudo frustrantes para los estudiantes que se inician en el mundo de la ciencia e ingeniería de materiales. Debido a esto el texto se ha orientado hacia problemas objetivos, y por ello no se presentaron problemas al finalizar el Capítulo 1, de introducción.

Deben realizarse algunas puntualizaciones acerca de la organización de los problemas. Todos los problemas están relacionados claramente con la sección del capítulo a la que corresponden. Algunos ejercicios de cada sección ya aparecieron como Problemas a continuación de los Ejemplos de la sección correspondiente. Su objeto es proporcionar un viaje cuidadosamente guiado durante los primeros cálculos en cada nuevo tema, y pueden ser utilizados por los estudiantes de forma individual. Las respuestas a casi todos los Problemas planteados tras los Ejemplos se hallan a continuación de los apéndices.



Como se indicó anteriormente, se proporcionan las soluciones a todos los Problemas en los CD-ROM que acompañan al texto. Los problemas van siendo cada vez más variados y complicados. Los problemas sin marca se resuelven de una manera relativamente directa, pero no tienen una relación explícita con un determinado Ejemplo. Los problemas marcados con un punto (•) son más complicados. Después de los apéndices aparecen las respuestas a los problemas de número impar.

Sección 2.1 • Estructura atómica

2.1. Para formar un sello hermético a los gases en una cámara de alto vacío, se utiliza un anillo de oro en forma de O. El anillo se obtiene a partir de un alambre de 80 mm de longitud y 1.5 mm de diámetro. Calcúlese el número de átomos de oro en el anillo.

2.2. El papel de aluminio común para uso doméstico es prácticamente aluminio puro. Una caja de este producto en un supermercado advierte que contiene 6.9 m^2 de material (en un rollo de 304 mm de ancho y 22.8 m de longitud). Si la hoja de aluminio tiene un espesor de 12.7 μm, calcúlese el número de átomos de aluminio en el rollo.

2.3. En un dispositivo semiconductor metal-óxido (MOS), se hace crecer una fina capa de SiO_2 (densidad = 2,20 Mg/m^3) sobre un monocristal de silicio. ¿Cuántos átomos de Si y cuántos átomos de O hay por milímetro cuadrado de capa de óxido? Supóngase que el espesor de la capa de óxido es de 100 nm.

2.4. Una caja con un envoltorio de plástico transparente para uso doméstico contiene polietileno, $-(C_2H_4)-_n$, con una densidad de 0.910 Mg/m^3. Se indica que la caja contiene 9.3 m^2 de material (en un rollo de 304 mm de ancho por 30.5 m de largo). Si el espesor del film es de 12.7 μm, determínese el número de átomos de carbono y el número de átomos de hidrógeno que hay en el rollo completo.

2.5. Un *whisker* de Al_2O_3 es un monocristal de muy pequeño tamaño que se utiliza para reforzar materiales

compuestos de matriz metálica. Si se supone que su forma es cilíndrica, calcúlese el número de átomos de Al y el número de átomos de O en un whisker con un diámetro de 1 μm y una longitud de 30 μm. (La densidad del Al_2O_3 es de 3.97 Mg/m^3.)

2.6. Una fibra óptica para telecomunicación está fabricada con vidrio de SiO_2 (densidad = 2,20 Mg/m^3). ¿Cuántos átomos de Si y cuántos átomos de O están presentes, por mm de longitud, en una fibra de 10 μm de diámetro?

2.7. En una demostración de laboratorio se van a oxidar 25 g de limaduras de magnesio. **(a)** ¿Cuántas moléculas de O_2 se consumirán en la demostración? **(b)** ¿Cuántos moles de O_2 representa el valor anterior?

2.8. El cobre natural tiene un peso atómico de 63.55. Sus principales isótopos son el Cu^{63} y el Cu^{65}. ¿Cuál es la abundancia relativa, en porcentaje atómico, de cada isótopo?

2.9. Una moneda de cobre tiene una masa de 2.60 g. Suponiendo que se trata de un cobre puro, ¿a qué porcentaje de esa masa contribuyen **(a)** los neutrones del núcleo atómico? **(b)** ¿Y los electrones?

2.10. Los electrones orbitales de un átomo pueden extraerse cuando se exponen a un haz de radiación electromagnética. De forma más específica, un electrón puede ser expulsado por un fotón con una energía igual o superior a la energía de enlace del electrón. Sabiendo que la energía del fotón (E) es igual a hc/λ, donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda del fotón, calcúlese la mínima longitud de onda de la radiación necesaria para extraer un electrón 1s de un átomo de C^{12}. (*Véase* la Figura 2.3.)

2.11. Cuando se extrae un electrón 1s de un átomo de C^{12}, como se describe en el Problema 2.10, uno de los dos electrones sp^3 tiende a caer al nivel 1s. El resultado es la emisión de un fotón con una energía igual, precisamente, al cambio de energía asociada a la transición del electrón. Calcúlese la longitud de onda del fotón emitido por un átomo de C^{12}. (Como se puede comprobar, hay varios ejemplos a lo largo de este libro relacionados con el análisis químico de los materiales tecnológicos.)

2.12. En el Problema 2.11 se ha presentado el mecanismo de producción de un fotón de una determinada energía. La magnitud de la energía del fotón aumenta al aumentar el número atómico del átomo en el que tiene lugar la emisión. (Esto es así debido a las mayores fuerzas de enlace entre los electrones negativos y el núcleo positivo a medida que aumenta el número de protones y neutrones con el número atómico.) Como se indica en el Problema 2.10, $E = hc/\lambda$, lo que significa que cuanto mayor es la energía del fotón menor es su longitud de onda. Verifíquese que cuanto mayor es el número atómico de un material mayor es la energía de los fotones emitidos y menor su longitud de onda calculando E y λ para la emisión en el hierro (con número atómico 26 frente a los 6 del carbono), sabiendo que los niveles de energía de los dos primeros orbitales electrónicos en el hierro son -7112 eV y -708 eV.

Sección 2.2 • El enlace iónico

2.13. Realícese con precisión una gráfica en la que se represente F_c en función de a (comparable a la Figura 2.6) para un par Mg^{2+}-O^{2-}. Considérese un intervalo de variación de a de 0.2 a 0.7 nm.

2.14. Represéntese con precisión F_c en función de a para un par Na^+-O^{2-}.

2.15. Hasta ahora el texto se ha centrado en la fuerza de atracción culómbica entre iones. Sin embargo, los iones de igual signo se repelen entre sí. Un par de iones Na^+ próximos entre sí en la Figura 2.5 están separados por una distancia de $\sqrt{2}a_0$, donde a_0 se definió en la Figura 2.7. Calcúlese la fuerza electrostática de *repulsión* entre ese par de iones de igual signo.

2.16. Calcúlese la fuerza de atracción electrostática entre el Ca^{2+} y el O^{2-} en el CaO, que posee la estructura del NaCl.

2.17. Obténgase la fuerza de repulsión electrostática entre los dos iones Ca^{2+} más próximos en el CaO. (*Véanse* los Problemas 2.15 y 2.16.)

2.18. Obténgase la fuerza de repulsión electrostática entre los dos iones O^{2-} más próximos en el CaO. (*Véanse* los Problemas 2.15, 2.16 y 2.17.)

2.19. Calcúlese la fuerza de repulsión electrostática entre los dos iones Ni^{2+} en el NiO, que posee la estructura del NaCl. (*Véase* el Problema 2.17.)

2.20. Calcúlese la fuerza de repulsión electrostática entre los dos iones O^{2-} más próximos en el NiO. (*Véanse* los Problemas 2.18 y 2.19.)

2.21. El SiO_2 se conoce como *formador de vidrio* debido a la tendencia del tetraedro SiO_4^{4-} (Figura 2.17) a enlazarse entre sí, formado una red no cristalina. El Al_2O_3 es un formador de vidrios intermedio como consecuencia de la capacidad del Al^{3+} para sustituir al Si^{4+} en la red del vidrio, aunque el Al_2O_3 no tiene tendencia por sí mismo a ser no cristalino. Descríbase la sustitución del Si^{4+} por el Al^{3+} en función de la relación entre los radios.

2.22. Repítase el Problema 2.21 para el TiO_2, un formador de vidrio intermedio al igual que el Al_2O_3.

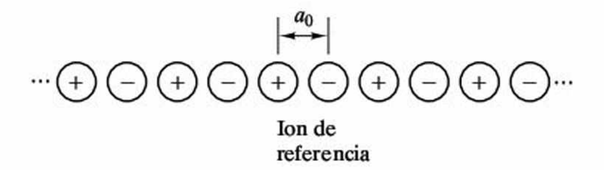
2.23. La coloración del vidrio por la acción de ciertos iones es sensible a menudo a la coordinación del catión por iones oxígeno. Por ejemplo, el Co^{2+} proporciona un color azul-púrpura cuando está en coordinación cuatro (característica de la red de sílice, *véase* el Problema 2.21), y proporciona color rosa cuando su coordinación es seis. ¿Qué coloración cabe esperar de acuerdo con la relación entre los radios para el Co^{2+}?

2.24. Uno de los primeros materiales en los que no intervenía el oxígeno que se utilizaron para formar un vidrio fue el BeF_2. Como tal, se vio que era similar en muchos aspectos al SiO_2. Calcúlese la relación entre los radios para el Be^{2+} y el F^- y coméntese el resultado.

2.25. Una característica común de la primera generación de superconductores cerámicos de alta temperatura es una película de Cu-O que sirve como plano semiconductor. Calcúlese la fuerza de atracción electrostática entre un catión Cu^{2+} y un anión O^{2-} dentro de uno de esos planos.

2.26. En contraste con el cálculo de los planos semiconductores Cu-O que se ha visto en el Problema 2.25, calcúlese la fuerza electrostática de atracción entre un Cu^{2+} y un O^{2-}.

• 2.27. En un cristal iónico, como el NaCl, la fuerza electrostática neta de enlace es un múltiplo de la fuerza de atracción entre pares iónicos adyacentes. Para demostrar esto, considérese un «cristal» hipotético unidimensional, como el siguiente:



(a) Demuéstrese que la fuerza neta de atracción electrostática entre el ion de referencia y el resto de los iones del cristal es

$$F = AF_c,$$

donde F_c es la fuerza de atracción entre pares de iones adyacentes (*véase* la Ecuación 2.1) y A un desarrollo en serie.

(b) Calcúlese el valor de A.

2.28. En el Problema 2.27 se calculó el valor de A para el caso sencillo unidimensional. Para la estructura tridimensional del NaCl se ha calculado A y se ha visto que es igual a 1.748. Obténgase la fuerza neta de atracción electrostática, F, en este caso.

Sección 2.3 • El enlace covalente

2.29. Calcúlese la energía total de reacción requerida para producir la polimerización del rollo de película de polímero transparente descrito en el Problema 2.4.

2.30. El caucho natural es el poliisopreno. La reacción de polimerización puede representarse como

$$n\left(\begin{array}{cccc} \mathrm{H} & \mathrm{H} & \mathrm{CH_3} & \mathrm{H} \\ | & | & | & | \\ \mathrm{C} {=} & \mathrm{C} - & \mathrm{C} {=} & \mathrm{C} \\ | & & & | \\ \mathrm{H} & & & \mathrm{H} \end{array}\right) \rightarrow \left(\begin{array}{cccc} \mathrm{H} & \mathrm{H} & \mathrm{CH_3} & \mathrm{H} \\ | & | & | & | \\ -\mathrm{C} - & \mathrm{C} {=} & \mathrm{C} - & \mathrm{C} - \\ | & & & | \\ \mathrm{H} & & & \mathrm{H} \end{array}\right)_n$$

Calcúlese la energía de reacción (por mol) de esta polimerización.

2.31. El neopreno es un caucho sintético, el policloropreno, con una estructura química similar a la del caucho natural (*véase* el Problema 2.30), excepto que contiene un átomo de Cl en lugar del grupo CH_3 de la molécula de isopreno. **(a)** Represéntese la reacción de polimerización del neopreno, y **(b)** calcúlese la energía de reacción (por mol) de esta polimerización. **(c)** Obténgase la energía total liberada durante la polimerización de 1 kg de cloropreno.

2.32. Los polímeros acetálicos, muy utilizados en aplicaciones en el campo de la ingeniería, pueden representarse por la siguiente reacción, la polimerización del formaldehído:

$$n\left(\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ \quad \mathrm{C{=}C} \\ \mathrm{H} \end{array}\right) \longrightarrow \left(\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ -\mathrm{C{=}O}- \\ | \\ \mathrm{H} \end{array}\right)_n$$

Calcúlese la energía de reacción de esta polimerización.

2.33. En la Figura 13.6 se muestra el primer paso en la formación del formaldehído, un polímero fenólico bastante común. Calcúlese la energía neta de reacción (por mol) de este paso de la reacción general de polimerización.

2.34. Calcúlese el peso molecular de una molécula de polietileno con $n = 500$.

2.35. El monómero en que está basado el polimetacrilato de metilo, un polímero acrílico común, está dado en la Tabla 13.1. Determínese el peso molecular de una molécula de polimetacrilato de metilo con $n = 500$.

2.36. El «cemento» utilizado por los cirujanos ortopédicos en los huesos para situar en su lugar los implantes artificiales es metil-metacrilato polimerizado durante la operación. El polímero resultante tiene un intervalo de pesos moleculares bastante amplio. Obténgase el intervalo de pesos moleculares resultantes si $200 < n < 700$.

2.37. Los cirujanos ortopédicos han notado que se genera una gran cantidad de calor en la formación de la unión de polimetil-metacrilato durante la operación. Calcúlese la energía de reacción si un cirujano utiliza 15 g de polimetil-metacrilato para unir un implante determinado.

2.38. El monómero de un plástico fluorado común, el politetrafluoretileno, es

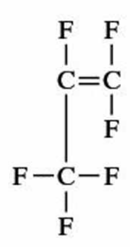
```
F   F
|   |
C = C
|   |
F   F
```

(a) Hágase un esquema de la polimerización del politetrafluoretileno.
(b) Calcúlese la energía de reacción (por mol) para esta polimerización.
(c) Obténgase el peso molecular de una molécula con $n = 500$.

2.39. Repítase el Problema 2.38 para el fluoruro de polivinilideno, un ingrediente de diversos plásticos fluorados comerciales, cuyo monómero es:

```
F   H
|   |
C = C
|   |
F   H
```

2.40. Repítase el Problema 2.38 para el polihexafluoropropileno, un ingrediente de varios polímeros fluorados comerciales, cuyo monómero es:



Sección 2.4 • El enlace metálico

2.41. En la Tabla 2.3 se utilizó el calor de sublimación para indicar la magnitud de la energía del enlace metálico. Los datos muestran unos límites bastante amplios para esos valores de energía. Las temperaturas de fusión que se dan en el Apéndice 1 son otro modo indirecto de indicar la resistencia del enlace. Represéntese el calor de sublimación frente a la temperatura de fusión para los cinco metales de la Tabla 2.3 y coméntese la correlación.

2.42. Para estudiar una tendencia dentro de la tabla periódica, represéntese la longitud del enlace de los elementos metálicos del grupo II A (del Be al Ba) en función del número atómico. (Los datos necesarios se hallarán en el Apéndice 2.)

2.43. Superpónganse, en el gráfico obtenido en el Problema 2.42, las longitudes de enlace metal-óxido para los mismos elementos.

2.44. Para estudiar otra tendencia dentro de la tabla periódica, dibújese la longitud del enlace de los metales situados en la fila del Na hasta el Si, en función del número atómico. (Para ello, considérese el Si como un semimetal.)

2.45. Superpónganse en el gráfico obtenido en el Problema 2.44 las longitudes del enlace metal-óxido, para los mismos elementos.

2.46. Represéntese la longitud del enlace de los elementos metálicos situados en la fila que lleva desde el K al Ga.

2.47. Superpónganse, en el gráfico obtenido en el Problema 2.46, las longitudes del enlace metal-óxido para el mismo conjunto de elementos.

• 2.48. El calor de sublimación de un metal, que se ve en la Tabla 2.3, está relacionado con la energía del enlace iónico de un compuesto metálico, descrita en la Sección 2.2. De forma específica, los calores de sublimación y las energías de reacción relacionadas se resumen en el ciclo de Born-Haber, que se ilustra a continuación. Para el caso sencillo del NaCl,

$$\begin{array}{ccc} \text{Na (sólido)} + \frac{1}{2}\,\text{Cl}_2\ (\text{g}) & \longrightarrow & \text{Na (g)} + \text{Cl (g)} \\ \Big\downarrow \Delta H_f^{\circ} & & \Big\downarrow \qquad \Big\downarrow \\ \text{NaCl (sólido)} & \longleftarrow & \text{Na}^+\ (\text{g}) + \text{Cl}^-\ (\text{g}) \end{array}$$

sabiendo que el calor de sublimación del sodio es de 100 kJ/mol, calcúlese la energía del enlace iónico del cloruro de sodio. (*Datos adicionales:* energías de ionización del sodio y el cloro = 496 kJ/mol y −361 kJ/mol, respectivamente; energía de disociación de la molécula diatómica de gas cloro = 243 kJ/mol; calor de formación, ΔH_f°, del NaCl = −411 kJ/mol.)

Sección 2.5 • El enlace secundario o de Van der Waals

2.49. El enlace secundario entre moléculas de gas y una superficie sólida es un método común para determinar el área superficial de los materiales porosos. Al disminuir la temperatura de un sólido muy por debajo de la temperatura ambiente, un volumen medido del gas se condensa, formando una monocapa de moléculas que recubre la superficie porosa. Para una muestra de 100 g de catalizador de cobre fundido, es preciso un volumen de 9×10^3 mm^3 de nitrógeno (medidos a presión y temperatura estándar, 0 °C y 1 atm) para formar una monocapa por condensación. Calcúlese el área superficial del catalizador, en m^2/kg. (Supóngase que el área que cubre una molécula de nitrógeno es de 0.162 nm^2 y recuérdese que, para un gas ideal, $pV = nRT$, donde n es el número de moles de gas.)

2.50. Repítase el Problema 2.49 para una gel de sílice altamente porosa, en la que se ha condensado un volumen de 1.16×10^7 mm^3 de N_2 gas (en condiciones de presión y temperatura estándar), para formar una monocapa.

2.51. Los átomos de gas noble de pequeño diámetro, como el helio, pueden disolverse con relativa facilidad en la estructura reticulada relativamente abierta de los vidrios de silicato. (*Véase* en la Figura 1.8b un esquema de la estructura del vidrio.) El enlace secundario del helio en la sílice vítrea está representado mediante un calor de disolución, ΔH_s°, de −3.96 kJ/mol. La relación entre la solubilidad, S, y el calor de disolución es

$$S = S_0 e^{-\Delta H_s/(RT)},$$

donde S_0 es una constante, R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta (en K). Si la solubilidad del helio en la sílice vítrea es 5.51×10^{23} átomos/(m$^3 \cdot$ atm) a 25 °C, calcúlese la solubilidad a 200 °C.

2.52. Debido a su gran diámetro atómico, el neón tiene un mayor calor de disolución que el helio en la sílice vítrea. Si el calor de disolución del neón en la sílice vítrea es de −6,70 kJ/mol y la solubilidad a 25 °C es 9.07×10^{23} átomos/(m$^3 \cdot$ atm), calcúlese la solubilidad a 200 °C. (*Véase* el Problema 2.51.)



Estructura cristalina: perfección

3.1. Siete sistemas y catorce redes
3.2. Estructuras metálicas
3.3. Estructuras cerámicas
3.4. Estructuras poliméricas
3.5. Estructuras semiconductoras
3.6. Posiciones, direcciones y planos de la red
3.7. Difracción de rayos X

Una vez que se han establecido firmemente las distintas categorías de los materiales para ingeniería, puede iniciarse la caracterización de éstos. Se comenzará con la estructura a escala atómica, que es cristalina para la mayoría de los materiales; es decir, los átomos del material están dispuestos de una manera regular y repetitiva.

Los fundamentos de la geometría cristalina son comunes a todos los materiales cristalinos. Deben identificarse los siete sistemas cristalinos y las catorce redes cristalinas. Cada una de las miles de estructuras cristalinas encontradas en materiales naturales y sintéticos puede enclavarse dentro de estos pocos sistemas y redes.

Las estructuras cristalinas de la mayoría de los metales pertenecen a uno de tres tipos relativamente sencillos. Los compuestos cerámicos, que tienen una amplia variedad de composiciones químicas, presentan igualmente una amplia variedad de estructuras cristalinas. Algunas son relativamente sencillas, pero otras, como las de los silicatos, son bastante complejas. El vidrio es no cristalino, y su estructura y la naturaleza de los materiales no cristalinos se discutirán en el Capítulo 4. Los polímeros comparten dos características con los cerámicos y los vidrios. En primer lugar, sus estructuras cristalinas son relativamente complejas. En segundo lugar, a causa de esta complejidad el material no cristaliza fácilmente, y los polímeros comunes pueden tener entre un 50 y un 100 por ciento de su volumen no cristalino. Los semiconductores elementales, como el silicio, poseen una estructura característica (la cúbica del diamante), mientras que los compuestos semiconductores tienen estructuras similares a las de los compuestos cerámicos más sencillos.

Dada una estructura cristalina, debe saberse cómo describir las posiciones atómicas, las direcciones cristalinas y los planos cristalinos. El capítulo concluirá con una breve introducción a la difracción de rayos X, la herramienta experimental estándar para determinar la estructura cristalina.

3.1. SIETE SISTEMAS Y CATORCE REDES

La principal característica de la estructura cristalina es que es regular y repetitiva. Esta repetitividad resulta evidente a partir del estudio de un modelo típico del ordenamiento cristalino de los átomos (*véase* la Figura 1.18). Cuantificar la repetitividad exige decidir qué unidad estructural es la que se repite. En realidad cualquier estructura cristalina puede describirse como un modelo formado a base de repetir varias unidades estructurales (Figura 3.1). En la práctica, por lo general se escoge la estructura más sencilla como unidad estructural representativa, denominada **celda unidad**. En la Figura 3.2 se representa la geometría de una celda unidad general. La longitud de las aristas de la celda unidad y los ángulos entre los ejes cristalográficos se denominan **constantes de red** o **parámetros de red**. La característica clave de la celda unidad es que contiene una descripción completa de la estructura como un todo, ya que la estructura completa puede ser generada mediante el agrupamiento repetido de celdas unidad adosadas cara a cara a lo largo del espacio tridimensional.

La descripción de las estructuras cristalinas mediante celdas unidad tiene una ventaja importante. Todas las estructuras posibles se reducen a un pequeño número

Figura 3.1. Varias unidades estructurales que describen esquemáticamente la estructura cristalina. La unidad estructural más simple es la celda unidad.

Celda unidad

Figura 3.2. Geometría de una celda unidad general.

de geometrías de la celda unidad básica, lo que se demuestra de dos formas. Primero, sólo existen siete celdas unidad únicas que pueden disponerse de manera que rellenen completamente el espacio tridimensional. Son los siete **sistemas cristalinos**, que se definen y muestran en la Tabla 3.1. Segundo, hay que considerar cómo pueden agruparse los átomos (vistos como esferas rígidas) dentro de una celda unidad. Para hacer esto de una forma general, se comenzará considerando los **puntos reticulares**, puntos teóricos dispuestos periódicamente en el espacio tridimensional, en lugar de átomos reales o esferas. De nuevo, existe un número limitado de posibilidades, conocidas como las 14 **redes de Bravais**[1], definidas en la Tabla 3.2. El agrupamiento periódico de celdas unidad de la citada tabla genera **puntos de red**, agrupaciones de puntos con idénticos contornos en el espacio tridimensional. Estas redes son esqueletos sobre los que se construyen las estructuras cristalinas, situando átomos o grupos de átomos en los puntos reticulares o cerca de ellos. La Figura 3.3 muestra la posibilidad más simple, en la que se sitúa un átomo en cada punto reticular. Algunas estructuras metálicas sencillas son de este tipo. Sin embargo, se sabe que existe un gran número de estructuras cristalinas reales, y la mayoría de ellas resultan tener más de un átomo asociado a cada punto reticular. Se verán muchos ejemplos de estas estructuras cristalinas en los cerámicos y polímeros comunes (Secciones 3.3 y 3.4).

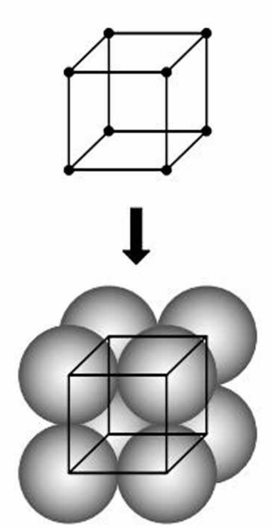


Figura 3.3. La red cúbica simple se convierte en la estructura cristalina cúbica simple cuando se sitúa un átomo en cada punto reticular.

---

[1] Auguste Bravais (1811-1863), cristalógrafo francés, realizó numerosas contribuciones en una gran variedad de áreas, incluidas la botánica, la astronomía y la física. Sin embargo, es recordado principalmente por su deducción de los 14 posibles agrupamientos puntuales en el espacio. Este logro proporcionó las bases para el conocimiento actual de la estructura atómica de los cristales.

Tabla 3.1. Los siete sistemas cristalinos.

Sistema	Longitudes de los ejes y ángulos[a]	Geometría de la celda unidad
Cúbico	$a = b = c,\ \alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Tetragonal	$a = b \neq c,\ \alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c,\ \alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Romboédrico	$a = b = c,\ \alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	
Hexagonal	$a = b \neq c,\ \alpha = \beta = 90°,\ \gamma = 120°$	
Monocíclico	$a \neq b \neq c,\ \alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c,\ \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	

[a] Los parámetros de red a, b y c son las longitudes de los lados de la celda unidad. Los parámetros de red α, β y γ son los ángulos formados por los ejes adyacentes en la celda unidad, donde α es el ángulo visto a lo largo del eje a (es decir, el ángulo formado por los ejes b y c). El signo $\neq$ indica que no es preciso que exista igualdad. En algunas estructuras puede existir una igualdad accidental.

Tabla 3.2. Las catorce redes cristalinas (de Bravais).

Cúbica simple	Cúbica centrada en el cuerpo	Cúbica centrada en las caras	Tetragonal simple	Tetragonal centrada en el cuerpo
Ortorrómbica simple	Ortorrómbica centrada en el cuerpo	Ortorrómbica centrada en las bases	Ortorrómbica centrada en las caras	Romboédrica
Hexagonal	Monoclínica simple	Monoclínica centrada en las bases	Triclínica	

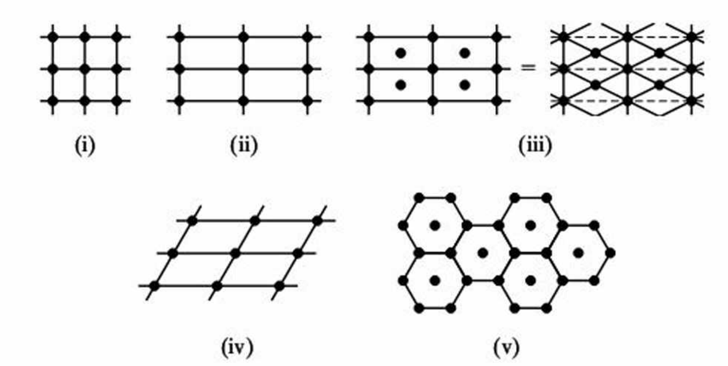
EJEMPLO 3.1

Dibújense los cinco puntos de red de las estructuras cristalinas bidimensionales.

SOLUCIÓN

Las geometrías de la celda unidad son:

- **i.** Cuadrado simple.
- **ii.** Rectángulo simple.
- **iii.** Rectángulo centrado (o rombo).
- **iv.** Paralelogramo.
- **v.** Hexágono centrado.



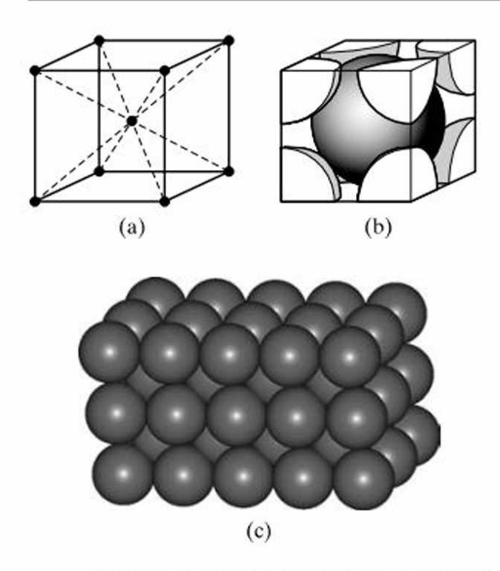
Nota. Es un ejercicio útil construir otras posibles geometrías, que deben ser equivalentes a estos cinco tipos básicos. Por ejemplo, un cuadrado centrado puede reducirse a una red cuadrada simple (inclinada a 45º).



PROBLEMA 3.1

La nota al final del Ejemplo 3.1 comenta que una red cuadrada centrada puede reducirse a una red cuadrada simple. Dibújese esta equivalencia. **(Recuérdese que la solución a todos los problemas propuestos en cada capítulo se incluyen en los CD-ROM que acompañan al libro.)**

3.2. ESTRUCTURAS METÁLICAS



Estructura: cúbica centrada en el cuerpoc (bcc)
Red de Bravais: bcc
Átomos/celda unidad: $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$
Metales típicos: Fe-α, V, Cr, Mo y W

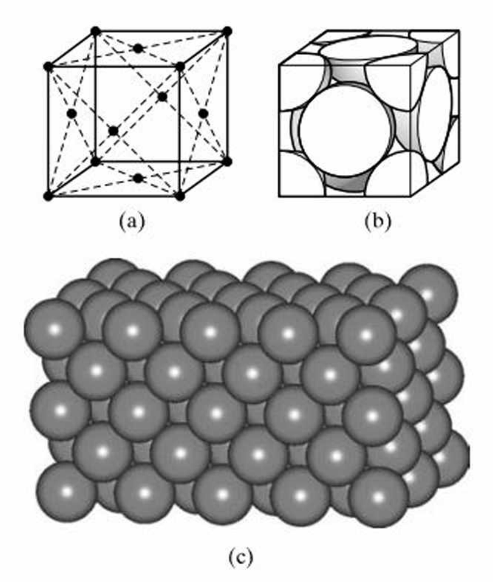
Figura 3.4. Estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) en metales, mostrándose (a) la disposición de los puntos reticulares en una celda unidad; (b) el empaquetamiento real de los átomos (representados como esferas rígidas) dentro de una celda unidad; y (c) la estructura bcc repetida, equivalente a muchas celdas unidad adyacentes. [La parte (c) es cortesía de Accelrys, Inc.]

Conocidas ya las reglas estructurales básicas, es posible proceder a describir sistemáticamente las principales estructuras cristalinas asociadas a los materiales importantes en ingeniería. En el caso del primer grupo, los metales, la enumeración es bastante simple. Como se ve observando el Apéndice 1, la mayoría de los metales elementales a temperatura ambiente poseen una de tres estructuras cristalinas.

En la Figura 3.4 se presenta la estructura **cúbica centrada en el cuerpo** (bcc, *body-centered cubic*). Se trata de la red de Bravais cúbica centrada en el cuerpo con un átomo situado en cada punto reticular. Hay un átomo en el centro de la celda unidad y un octavo de átomo en cada uno de los ocho vértices de la celda unidad. (Cada átomo situado en el vértice es compartido por ocho celdas unidad adyacentes.) Por tanto, existen dos átomos en cada celda unidad bcc. El **factor de empaquetamiento atómico** (APF, *atomic packing factor*) para esta estructura es 0.68 y representa la fracción de volumen de la celda unidad ocupada por esos dos átomos. Entre los metales que adoptan típicamente esta estructura están el Fe-α (la forma estable a temperatura ambiente), V, Cr, Mo y W. Las aleaciones que tienen como constituyente predominante uno de estos metales tenderán a poseer también esta estructura. Sin embargo, la presencia de elementos aleantes disminuye la perfección cristalina, lo que se explicará en el Capítulo 4.

La Figura 3.5 muestra la estructura **cúbica centrada en las caras** (fcc, *face-centered cubic*), que corresponde a la red de Bravais cúbica centrada en las caras, con un átomo en cada punto reticular. Hay medio átomo (es decir, un átomo compartido por dos celdas unidad) en el centro de cada cara de la celda unidad, y un octavo de átomo en cada uno de los vértices de la celda unidad, lo que hace un total de cuatro átomos en cada celda unidad fcc. El factor de empaquetamiento atómico para esta estructura es 0.74, un valor ligeramente mayor que el de 0.68 correspondiente a los metales bcc. De hecho, un APF de 0.74 es el mayor posible que puede obte-

nerse al llenar el espacio agrupando esferas rígidas del mismo tamaño. Debido a esto, a veces la estructura fcc se conoce como **cúbica de empaquetamiento compacto** (ccp, *cubic close packed*). Los metales típicos que presentan esta estructura son el Fe-α (estable entre los 912 y los 1394 °C), Al, Ni, Cu, Ag, Pt y Au.



Estructura: cúbica centrada en las caras (fcc)
Red de Bravais: fcc
Átomos/celda unidad: $6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$
Metales típicos: Fe-γ, Al, Ni, Cu, Ag, Pt y Au

Figura 3.5. Estructura cúbica centrada en las caras (fcc) en metales, mostrándose (a) la disposición de los puntos reticulares en una celda unidad; (b) el empaquetamiento real de los átomos dentro de una celda unidad; y (c) la estructura fcc repetida, equivalente a muchas celdas unidad adyacentes [La parte (c) es cortesía de Accelrys, Inc.]

La estructura **hexagonal compacta (hcp**, *hexagonal close packing*) (Figura 3.6) es la primera que se va a encontrar con una estructura más compleja que la de su red de Bravais (hexagonal). Hay dos átomos asociados a cada punto de la red de Bravais. Hay un átomo centrado dentro de la celda unidad y varias fracciones de átomos en los vértices de la celda unidad (cuatro 1/6 átomos y cuatro 1/12 átomos), lo que proporciona un total de dos átomos por celda unidad. Como indica el término *compacto*, esta estructura es tan eficiente, desde el punto de vista de empaquetamiento de esferas, como la estructura fcc. Las dos estructuras, hcp y fcc, tienen un factor de empaquetamiento atómico de 0.74. Esto hace que surjan dos preguntas: (1) ¿En qué otros aspectos son semejantes las estructuras hcp y fcc? y (2) ¿En qué difieren? La respuesta a estas dos cuestiones puede encontrarse en la Figura 3.7. Las dos estructuras están formadas por apilamientos regulares de planos compactos. La diferencia reside en la secuencia de empaquetamiento de las distintas capas. La disposición fcc es tal que el cuarto plano que se apila está situado precisamente sobre el primer plano. En la estructura hcp, es el tercer plano el que se halla exactamente sobre el primero. El empaquetamiento fcc se define mediante una secuencia *ABCABC*..., y el empaquetamiento hcp se define mediante una secuencia *ABAB*... Esta sutil diferencia puede conducir a diferencias significativas en las propiedades del material, como ya se comentó en la Sección 1.4. Entre los metales típicos con una estructura hcp se incluyen el Be, Mg, Ti-α, Zn y Zr.

Aunque la mayoría de los metales elementales se encuadran en uno de los tres grupos estructurales que acaban de describirse, algunos presentan estructuras menos comunes. Esos casos no se tratarán aquí, pero pueden encontrarse en el Apéndice 1 mediante una inspección cuidadosa.

Al analizar las estructuras metálicas en esta sección, se verán con frecuencia las útiles relaciones entre tamaño de la celda unidad y radio atómico dadas en la Tabla 3.3. En los siguientes Ejemplos y Problemas comenzará a descubrirse la utilidad de esas relaciones.

Tabla 3.3. Relación entre el tamaño de la celda unidad (longitud de la arista) y el radio atómico para las estructuras metálicas comunes.

Estructura cristalina	Relación entre la longitud de la arista, a, y el radio atómico, r
Cúbica centrada en el cuerpo (bcc)	$a = 4r/\sqrt{3}$
Cúbica centrada en las caras (fcc)	$a = 4r/\sqrt{2}$
Hexagonal compacta (hcp)	$a = 2r$

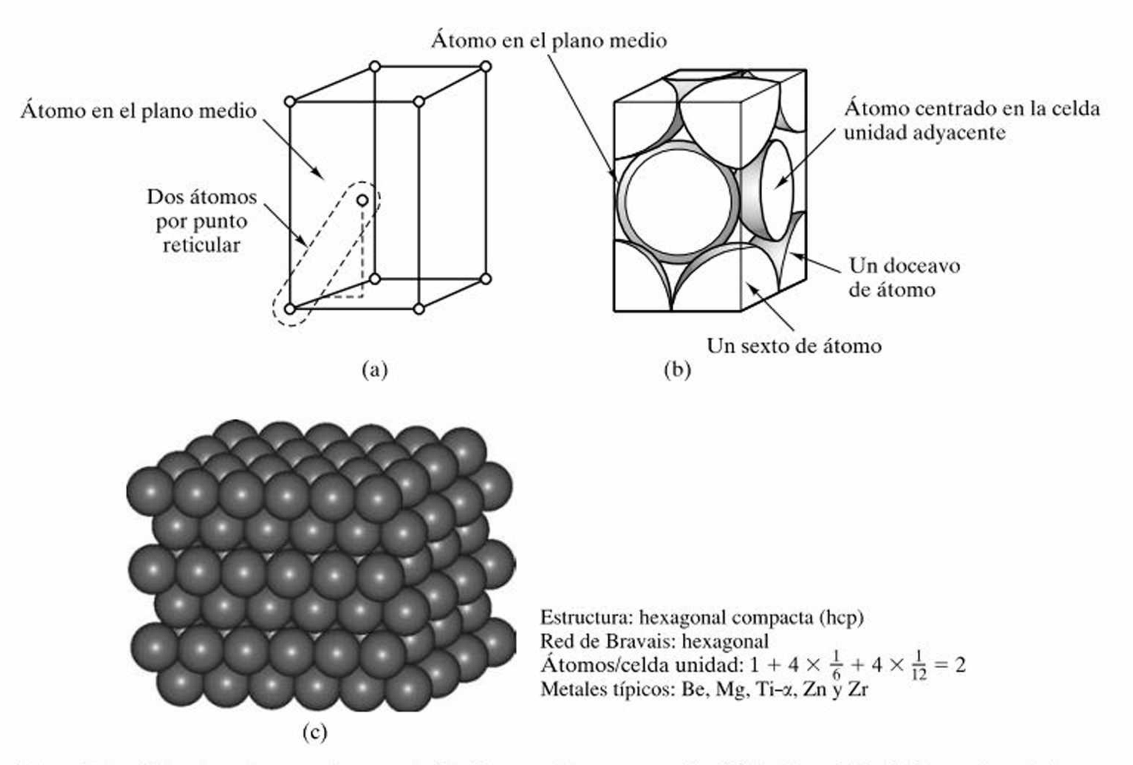


Figura 3.6. Estructura hexagonal compacta (hcp) en metales que muestra (a) la disposición de los centros de los átomos relativa a los puntos reticulares para una celda unidad. Hay dos átomos por punto reticular (nótese el ejemplo a trazos discontinuos). (b) El empaquetamiento real de los átomos dentro de la celda unidad. Se aprecia cómo el átomo situado en el plano medio se extiende más allá de los límites de la celda unidad. (c) La estructura hcp repetida, equivalente a muchas celdas unidad adyacentes. [La parte (c) es cortesía de Accelrys, Inc.]

EJEMPLO 3.2

Utilizando los datos de los Apéndices 1 y 2, calcúlese la densidad del cobre.

SOLUCIÓN

El Apéndice 1 muestra que se trata de un metal con una estructura fcc. La longitud, l, de la diagonal de una cara en la celda unidad (Figura 3.5) es

$$l = 4r_{\text{átomo Cu}} = \sqrt{2}a$$

o

$$a = \frac{4}{\sqrt{2}} r_{\text{átomo Cu}},$$

como se ve en la Tabla 3.3. A partir de los datos del Apéndice 2,

$$a = \frac{4}{\sqrt{2}} (0.128 \text{ nm}) = 0.362 \text{ nm}.$$

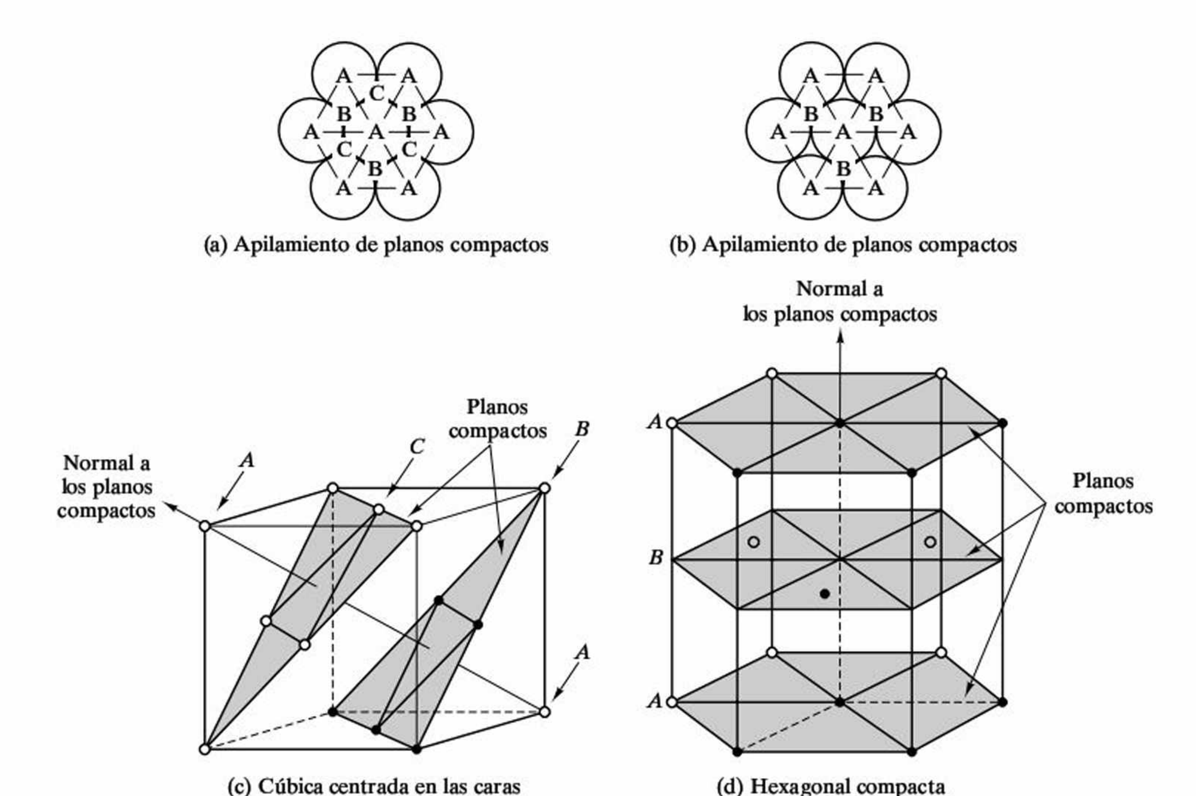


Figura 3.7. Comparación entre las estructuras fcc y hcp. Ambas constituyen empaquetamientos eficientes de planos compactos. La diferencia entre las dos estructuras es la diferente secuencia de apilamiento. (De B. D. Cullity y S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction,* 3rd ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2001.)

La densidad de la celda unidad (que contiene cuatro átomos) es

$$\rho = \frac{4 \text{ átomos}}{(0.362 \text{ nm})^3} \times \frac{63.55 \text{ g}}{0.6023 \times 10^{24} \text{ átomos}} \times \left(\frac{10^7 \text{ nm}}{\text{cm}}\right)^3 = 8.89 \text{ g/cm}^3.$$

Este resultado puede compararse con el valor tabulado de 8.93 g/cm^3 en el Apéndice 1. La diferencia se podría eliminar tomando un valor de $r_{\text{átomo Cu}}$ más preciso (es decir, con al menos una cifra significativa más).

PROBLEMA 3.2

En el Ejemplo 3.2 se vio que la relación entre el parámetro de red, a, y el radio atómico, r, en el caso de un metal fcc era $a = (4/\sqrt{2})r$, como se comprueba en la Tabla 3.3. Dedúzcase una relación similar para **(a)** un metal bcc y **(b)** un metal hcp.

PROBLEMA 3.3

Calcúlese la densidad del Fe-α, sabiendo que se trata de un metal bcc. (*Advertencia:* Para esta estructura cristalina se aplica una relación diferente entre el parámetro de red, a, y el radio atómico, r. *Véanse* el Problema 3.2 y la Tabla 3.3.)

3.3. ESTRUCTURAS CERÁMICAS

La gran variedad de composiciones químicas de los cerámicos se refleja en sus estructuras cristalinas. No es posible dar una lista exhaustiva de las estructuras cerámicas, pero en su lugar puede proporcionarse una lista sistemática de algunas de las más importantes y representativas. Incluso esta lista es demasiado larga, por lo que muchas estructuras se describirán brevemente. Muchas de estas estructuras cerámicas también describen compuestos intermetálicos. Por otra parte, es posible definir un **factor de empaquetamiento iónico** (IPF, *ionic packing factor*), similar al APF definido en el caso de las estructuras metálicas. El IPF es la fracción de la celda unidad ocupada por los distintos aniones y cationes.

Se comenzará por los cerámicos con la fórmula química más sencilla, MX, donde M es un elemento metálico y X es un elemento no metálico. El primer ejemplo es la **estructura del cloruro de cesio** (CsCl), que se muestra en la Figura 3.8. A primera vista, puede decirse que se trata de una estructura centrada en el cuerpo debido a su aparente similitud con la Figura 3.4. De hecho, la estructura del CsCl se construye sobre la red de Bravais cúbica simple con dos iones (uno Cs^+ y otro Cl^-) asociados a cada punto reticular. Existen dos iones en cada celda unidad (uno Cs^+ y otro Cl^-).

Aunque el CsCl es un ejemplo útil de una estructura compuesta, no representa a ningún cerámico comercial importante. Por contra, la **estructura del cloruro sódico** (NaCl), representada en la Figura 3.9, es compartida por muchos materiales cerámicos de importancia. Puede considerarse como la interpenetración de dos estructuras fcc, una formada por iones sodio y otra formada por iones cloro. De acuerdo con el análisis de las estructuras hcp y CsCl, la estructura del NaCl puede describirse como una red de Bravais fcc con dos iones (uno Na^+ y otro Cl^-), asociados a cada punto reticular. En cada celda unidad hay ocho iones (cuatro Na^+ y cuatro Cl^-). Algunos óxidos cerámicos con esta estructura son MgO, CaO, FeO y NiO.

La fórmula química MX_2 incluye un gran número de cerámicos estructurales. En la Figura 3.10 se presenta la **estructura de la fluorita** (CaF_2). Esta estructura se construye sobre una red de Bravais fcc en la que hay tres iones (un Ca^+ y

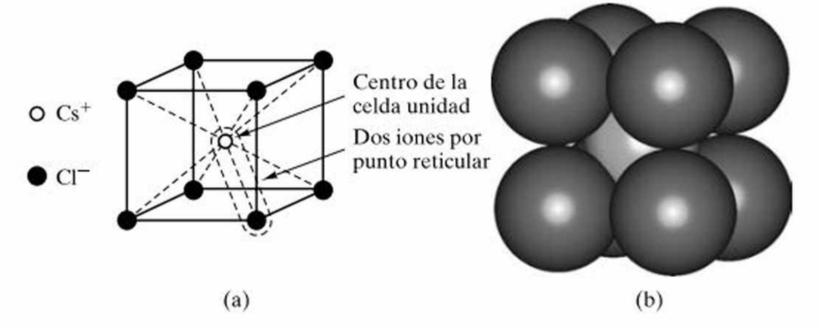
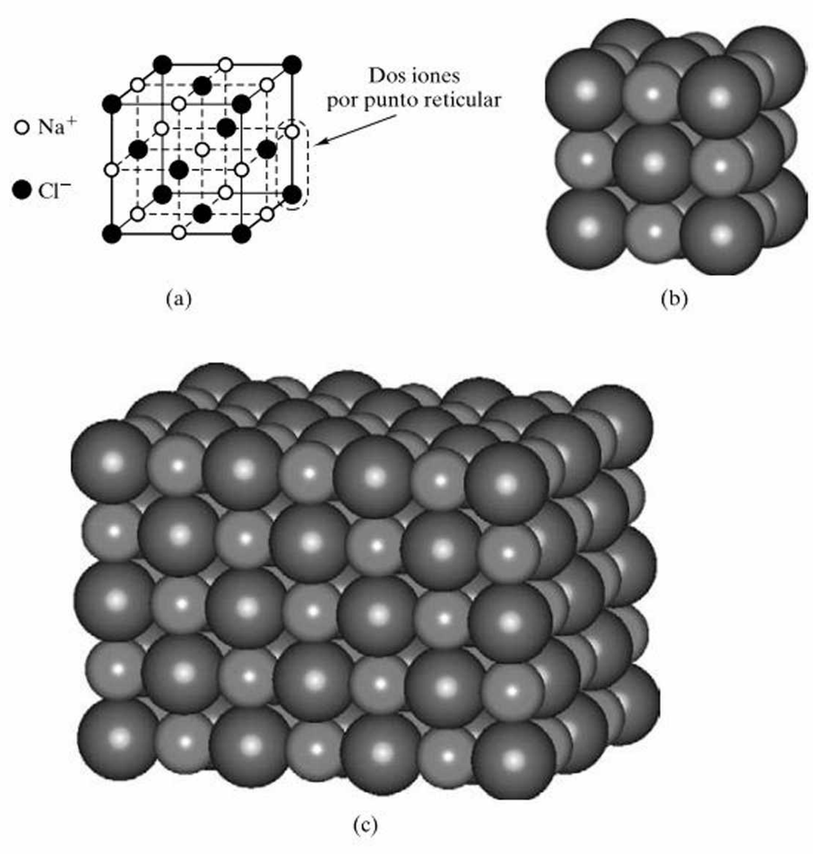
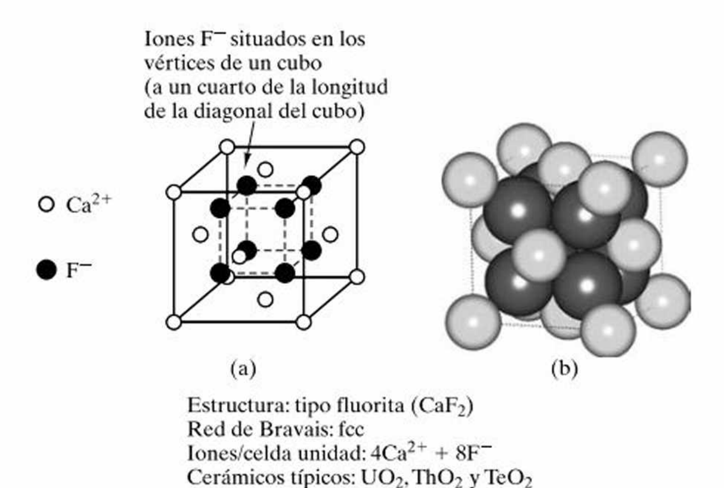


Figura 3.8. Celda unidad del cloruro de cesio (CsCl), que representa (a) las posiciones iónicas y los dos iones por punto reticular, y (b) los iones completos. Nótese que el par Cs^+-Cl^- asociado a un punto reticular no es una molécula porque el enlace iónico es no direccional, y cada Cs^+ está enlazado por igual con los ocho Cl^- adyacentes, y viceversa. [La parte (b) es cortesía de Accelrys, Inc.]

Figura 3.9. Estructura del cloruro sódico (NaCl) que muestra (a) las posiciones de los iones en una celda unidad, (b) los iones completos y (c) varias celdas unidad adyacentes. [Las partes (b) y (c) son cortesía de Accelrys, Inc.]



Estructura: tipo NaCl
Red de Bravais: fcc
Iones/celda unidad: $4Na^+ + 4Cl^-$
Cerámicos típicos: MgO, CaO, FeO y NiO



Estructura: tipo fluorita (CaF_2)
Red de Bravais: fcc
Iones/celda unidad: $4Ca^{2+} + 8F^-$
Cerámicos típicos: UO_2, ThO_2 y TeO_2

Figura 3.10. Celda unidad de la fluorita (CaF_2), que representa (a) las posiciones de los iones y (b) los iones completos. [La parte (b) es cortesía de Accelrys, Inc.]

dos F^-) asociados a cada punto reticular. Cada celda unidad contiene 12 iones (cuatro Ca^+ y ocho F^-). Entre los cerámicos típicos con esta estructura están el UO_2, ThO_2 y TeO_2. Existe un volumen no ocupado cerca del centro de la celda unidad de la fluorita que desempeña un papel muy importante en la tecnología de los materiales nucleares. El dióxido de uranio (UO_2) es un combustible de reactores nucleares que puede acomodar productos de fisión, como el gas helio, sin que aparezcan problemas de «hinchamiento», ya que los átomos de helio se acomodan en las zonas abiertas de las celdas unidad de la fluorita.

La **sílice**, (SiO_2), está incluida en la categoría MX_2, y es quizá el compuesto cerámico más importante, que entra en la composición de muchos minerales de la corteza terrestre. La sílice, aisladamente o en combinación con otros óxidos cerámicos (formando los silicatos), representa una gran fracción de los materiales cerámicos a disposición de los ingenieros. Por eso es tan importante la estructura del SiO_2. Desafortunadamente no es una estructura sencilla. De hecho, no existe una única estructura para describirla, sino muchas (en diferentes condiciones de presión y temperatura). Como ejemplo representativo, en la Figura 3.11 se presenta la **estructura de la cristobalita** (SiO_2), que se construye sobre una red de Bravais fcc, en la que hay seis iones (dos Si^{4+} y cuatro O^{2-}) asociados a cada punto reticular. Esto hace que en cada celda unidad existan 24 iones (ocho Si^{4+} y dieciséis O^{2-}). A pesar de la gran celda unitaria necesaria para describir esta estructura, es quizás la más simple de las distintas formas cristalográficas del SiO_2. La característica general de todas las estructuras de SiO_2 es la misma: una red de tetraedros de SiO_4^{4-}, conectados de forma continua (*véase* la Sección 2.3). La compartición de los átomos de O^{2-} por parte de los tetraedros adyacentes es la que proporciona la fórmula química general SiO_2.

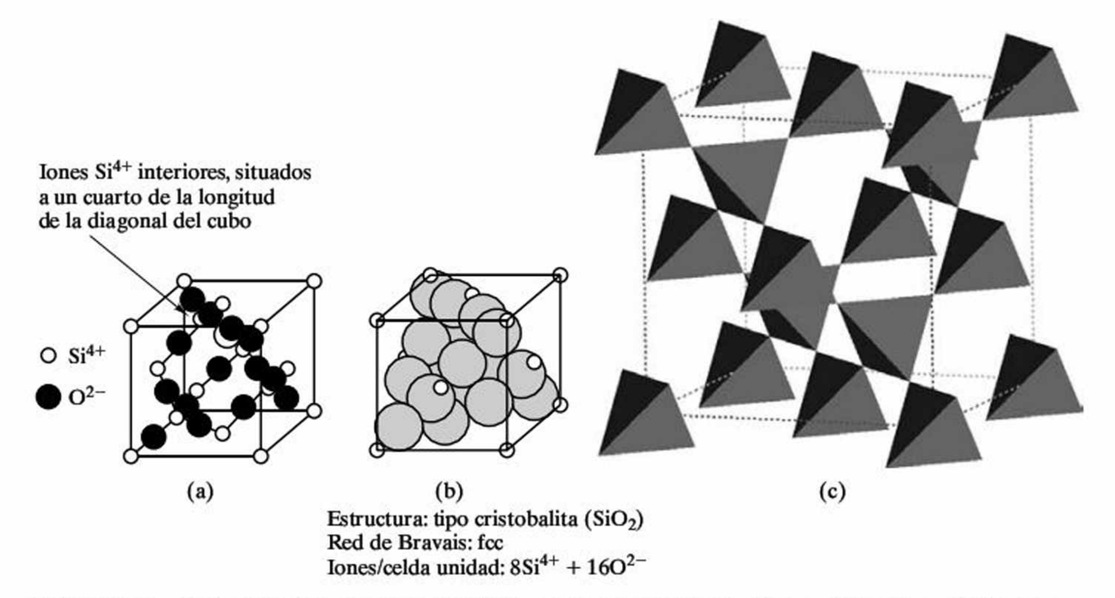


FIGURA 3.11. Celda unidad de la cristobalita (SiO_2), que muestra (a) las posiciones de los iones, (b) los iones completos y (c) la conexión entre los tetraedros de SiO_4^{4-}. En el esquema, cada tetraedro posee un Si^{4+} en el centro. Además, hay un ion O^{2-} en cada vértice de cada tetraedro y está compartido con un tetraedro adyacente. [La parte (c) es cortesía de Accelrys, Inc.]

Ya se ha dicho (en la Sección 3.2) que el hierro, Fe, posee diferentes estructuras cristalinas estables en distintos intervalos de temperatura. Esto también es cierto para la sílice, SiO_2. Aunque el tetraedro básico SiO_4^{4-} está presente en todas las estructuras cristalinas del SiO_2, cambia la disposición de los tetraedros conectados entre sí. En la Figura 3.12 se han resumido las estructuras de equilibrio del SiO_2 desde temperatura ambiente hasta su temperatura de fusión. Cuando se utilicen materiales con transformaciones de este tipo hay que tener siempre mucha precaución. Incluso la transformación relativamente sutil de cuarzo bajo a cuarzo alto puede causar daños estructurales catastróficos cuando el cerámico de sílice se calienta o enfría en el entorno de los 573 °C.

La fórmula química M_2X_3 incluye la **estructura del corindón** (Al_2O_3), de gran importancia, que se muestra en la Figura 3.13. Se trata de una red de Bravais romboédrica, pero se aproxima mucho a una red hexagonal. Hay 30 iones por cada punto reticular (y por cada celda unidad). La fórmula Al_2O_3 exige que estos 30 iones estén divididos en 12 Al^{3+} y 18 O^{2-}. Esta estructura aparentemente complicada puede considerarse similar a la estructura hcp de la Sección 3.2. La estructura del Al_2O_3 se aproxima mucho a planos de O^{2-}, apilados muy próximos entre sí, y donde las dos terceras partes de los pequeños intersticios entre esos planos están ocupadas por iones Al^{3+}. Tanto el Cr_2O_3 como el Fe_2O_3-α poseen la estructura del corindón.

Si se analizan ahora los cerámicos con tres especies atómicas, puede verse que la fórmula $M'M''X_3$ incluye una importante familia de cerámicos de aplicación electrónica que poseen la **estructura de la perovskita** ($CaTiO_3$), que se ha repre-

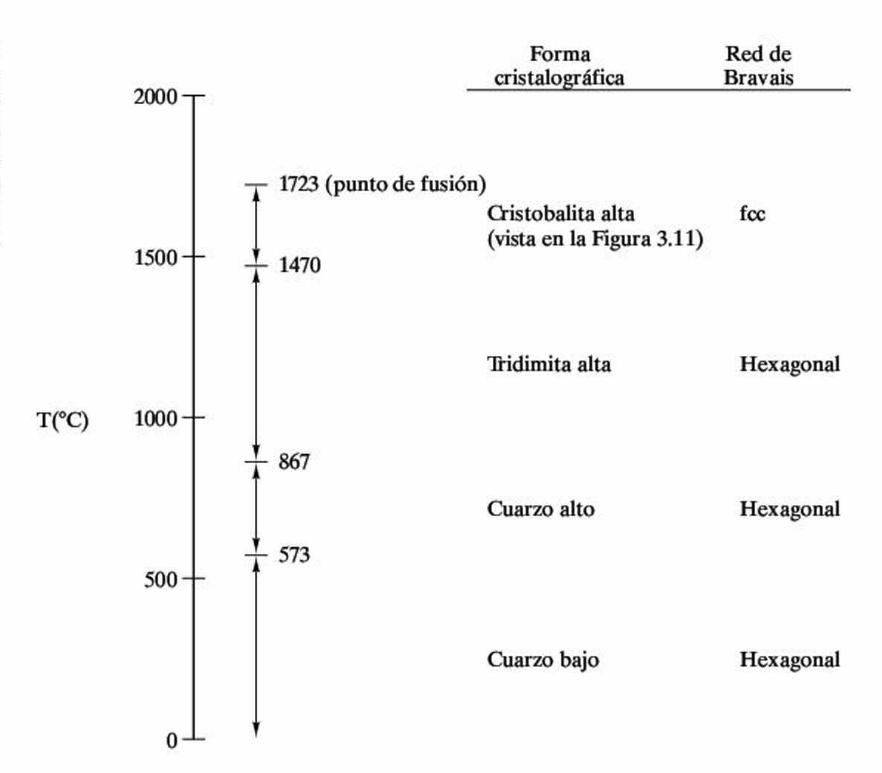


Figura 3.12. Existen distintas formas cristalográficas del SiO_2 estables a medida que se calienta este compuesto desde temperatura ambiente hasta su temperatura de fusión. Cada forma representa una manera diferente de conectar los tetraedros SiO_4^{4-} adyacentes entre sí.

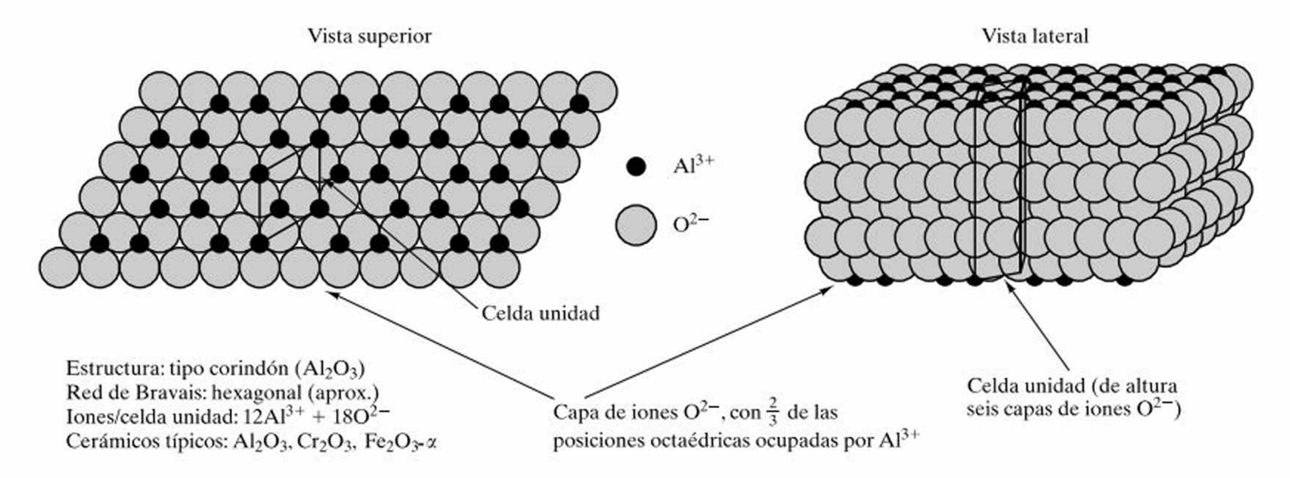


Figura 3.13. Celda unidad del corindón (Al_2O_3), que se muestra superpuesta al apilamiento de capas compactas de iones O^{2-}. Los iones Al^{3+} rellenan las dos terceras partes de los pequeños intersticios (huecos octaédricos) entre capas adyacentes.

sentado en la Figura 3.14. A primera vista, la estructura de la perovskita parece ser una combinación de las estructuras cúbica simple, bcc y fcc. Sin embargo, una inspección más detallada indica que hay átomos diferentes ocupando las posiciones de los vértices (Ca^{2+}), del centro del cubo (Ti^{4+}) y de los centros de las caras (O^{2-}). Como resultado, esta red es otro ejemplo de la red cúbica simple de Bravais. Existen cinco iones (un Ca^{2+}, un Ti^{4+} y tres O^{2-}) por cada punto reticular y por celda unitaria. En la Sección 15.4 se verá que los materiales con la estructura de la perovskita, como el $BaTiO_3$, tienen importantes propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas (relacionadas con las posiciones relativas que ocupan los cationes y los aniones en función de la temperatura). En la Sección 15.3 se verá que los superconductores de alta temperatura son el resultado de las investigaciones sobre variaciones en la estructura de cerámicos del tipo de la perovskita.

La fórmula $M'M_2''X_4$ incluye una importante familia de cerámicos con aplicaciones magnéticas, basados en la **estructura de la espinela** ($MgAl_2O_4$), representada en la Figura 3.15. Esta estructura se construye sobre una red de Bravais fcc

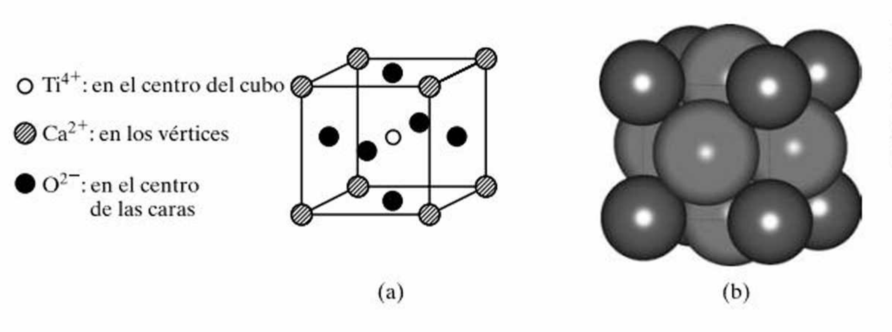


Figura 3.14. Estructura de la celda unidad de la perovskita ($CaTiO_3$), en la que se muestran (a) las posiciones iónicas y (b) los iones completos. [La parte (b) es cortesía de Accelrys, Inc.]

Estructura: tipo perovskita ($CaTiO_3$)
Red de Bravais: cúbica simple
Iones/celda unidad: $1Ca^{2+} + 1Ti^{4+} + 3O^{2-}$
Cerámicos típicos: $CaTiO_3$, $BaTiO_3$

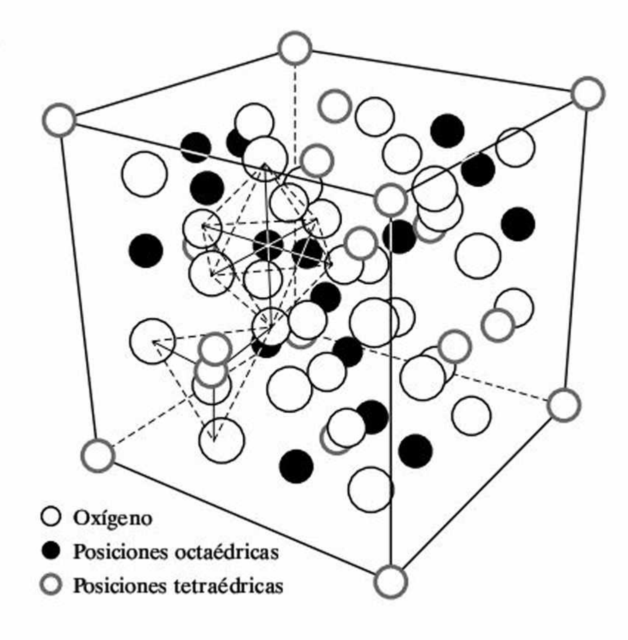


Figura 3.15. Posiciones de los iones en la celda unidad de la espinela ($MgAl_2O_4$). Los círculos blancos representan iones Mg^{2+} (en posición tetraédrica o con coordinación cuatro), y los círculos negros representan iones Al^{3+} (en posiciones octaédricas o con coordinación seis). [De F. G. Brockman, *Bull. Am. Ceram. Soc. 47,* 186 (1967).]

con 14 iones (dos Mg^{2+}, cuatro Al^{3+} y ocho O^{2-}) asociados a cada punto de red. En la celda unidad hay 56 iones (8 Mg^{2+}, 16 Al^{3+} y 32 O^{2-}). Entre los materiales que típicamente presentan esta estructura están el $NiAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$. En la Figura 3.15 se aprecia cómo los iones Mg^{2+} están ocupando **posiciones tetraédricas**; es decir, están en coordinación con cuatro oxígenos (O^{2-}), y los iones Al^{3+} están situados en **posiciones octaédricas.** (Recuérdese el comentario sobre los números de coordinación en la Sección 2.2.) Los iones Al^{3+} se hallan en coordinación con seis oxígenos. El prefijo *octa* hace referencia a ocho, no a seis, y está relacionado con la figura de ocho lados creada por los seis oxígenos. Los cerámicos magnéticos con importancia comercial (*véase* la Sección 18.5) están basados realmente en una versión ligeramente modificada de la estructura de la espinela, la **estructura de la espinela inversa**, en la que los huecos octaédricos están ocupados por los iones M^{2+} y la mitad de los iones M^{3+}. El resto de los iones M^{3+} se hallan ocupando huecos tetraédricos. Estos materiales pueden describirse a través de la fórmula $M''(M'M'')X_4$, donde M' tiene valencia $+2$ y M'' tiene valencia $+3$. Otros ejemplos son el $FeMgFeO_4$, $FeFe_2O_4$ ($=Fe_3O_4$ o magnetita), $FeNiFeO_4$, y muchas otras *ferritas* de interés comercial, o cerámicos ferrimagnéticos.

Al tratar la complejidad de las estructuras de SiO_2, se mencionó la importancia de la gran cantidad de materiales constituidos por silicatos, resultantes de la reacción química del SiO_2 con otros óxidos cerámicos. La naturaleza general de las estructuras de silicato es que los óxidos adicionales tienden a romper la continuidad de las conexiones entre los tetraedros SiO_4^{4-}. El resto de las conexiones entre los tetraedros pueden ser en forma de cadenas o planos de silicatos. En la Figura 3.16 se ilustra un ejemplo relativamente sencillo, la **estructura del caolín**. El caolín [$2(OH)_4Al_2Si_2O_5$] es un silicato de alúmina hidratado y un buen ejemplo de un mineral de arcilla. Posee una estructura típica de los silicatos planos. Se construye sobre una red de Bravais triclínica, con dos «moléculas» de caolín en

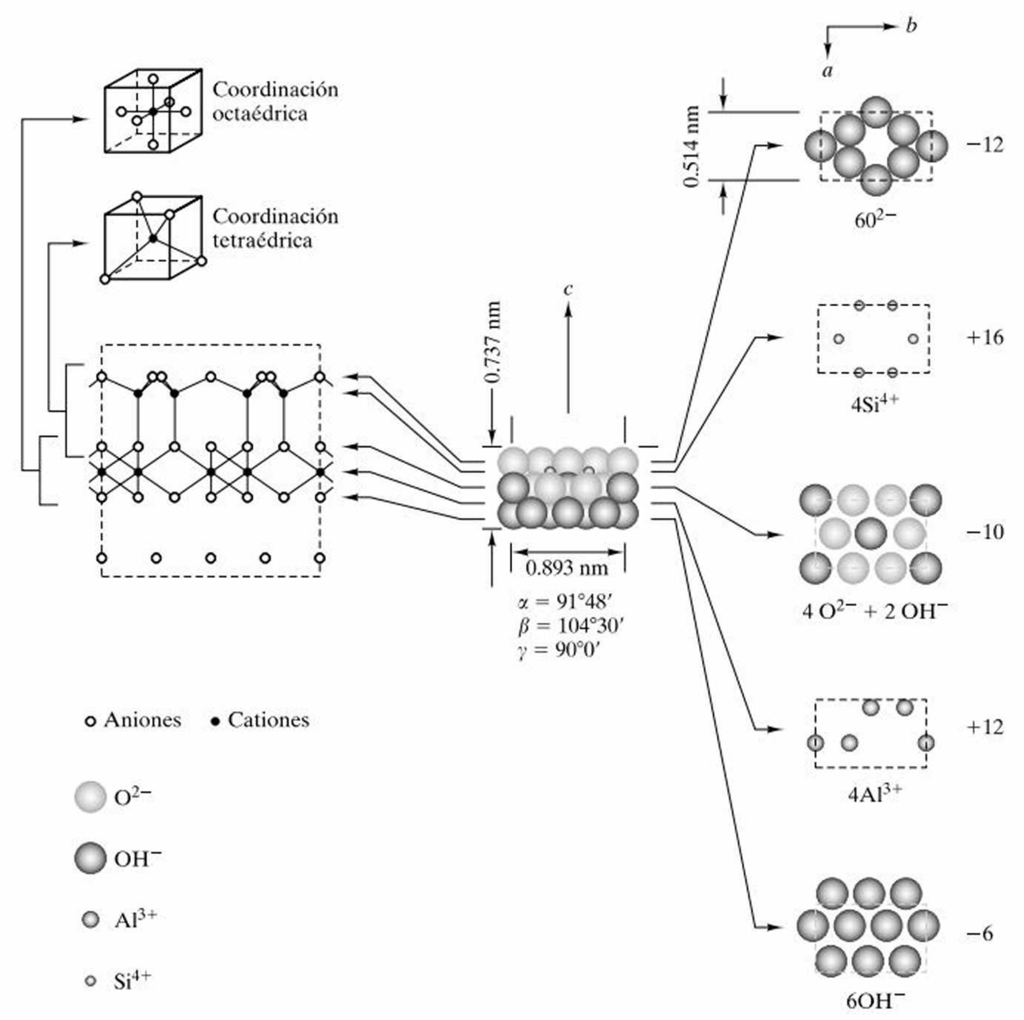


Figura 3.16. Vista general de la celda unidad del caolín, $2(OH)_4Al_2Si_2O_5$. (De F. H. Norton, *Elements of Ceramics,* 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA, 1974.)

cada celda unidad. A escala microscópica se observa que muchos minerales de arcilla tienen una estructura en forma de placas (*véase* la Figura 3.17), lo que es una manifestación directa de las estructuras cristalinas como la de la Figura 3.16.

En esta sección se han examinado las estructuras cristalinas de varios compuestos cerámicos. Estas estructuras generalmente han ido creciendo en complejidad a medida que aumentaba la complejidad química. El contraste entre el CsCl (Figura 3.8) y el caolín (Figura 3.16) es sorprendente.

Antes de terminar con los materiales cerámicos, es conveniente ver algunos importantes materiales que constituyen una excepción a la descripción general de los cerámicos como compuestos. En primer lugar, la Figura 3.18 presenta la estructura cristalina en forma de capas del grafito, la forma estable del carbono a temperatura ambiente. Aunque es monoatómico, el grafito es mucho más cerámico que metálico. Los anillos hexagonales de átomos de carbono están fuertemente

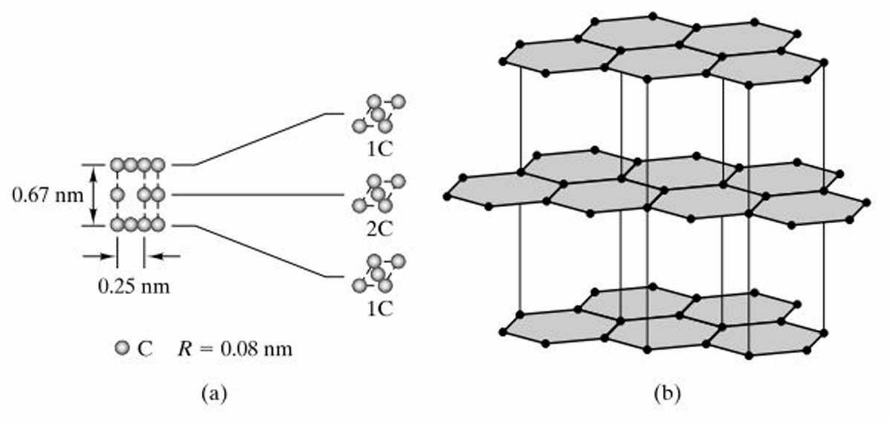


Figura 3.18. (a) Vista general de la celda unidad del grafito (C). (De F. H. Norton, *Elements of Ceramics,* 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA, 1974.) (b) Esquema de la naturaleza de la estructura en forma de capas del grafito. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics,* 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1976.)



Figura 3.17. Micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión (*véase* la Sección 4.7) de la estructura de las plaquetas de arcilla. Esta estructura a escala microscópica es una manifestación de la estructura cristalina en forma de capas mostrada en la Figura 3.16. (Cortesía de I. A. Aksay.)

unidos mediante enlaces covalentes. Los enlaces entre capas, sin embargo, son enlaces de Van der Waals (Sección 2.5), lo que explica la naturaleza desmenuzable del grafito y su empleo como lubricante «seco». Es interesante contrastar la estructura del grafito con la forma del carbono estabilizada a alta presión, la cúbica del diamante, que desempeña un papel muy importante en la tecnología del estado sólido debido a que el silicio semiconductor posee esa estructura (*véase* la Figura 3.23).

Aún es más llamativa la comparación de ambas estructuras, la del grafito y la del diamante, con una forma alternativa del carbono que ha sido descubierta recientemente como resultado de investigaciones en el campo de la astroquímica. La Figura 3.19a muestra la estructura de una molécula de C_{60}. Esta estructura única fue descubierta durante experimentos sobre la vaporización por láser del carbono sobre un gas portador como el helio. Los experimentos trataban de simular la síntesis de las cadenas de carbono en determinadas estrellas. El resultado, sin embargo, fue una versión a escala molecular de la cúpula geodésica, y condujo a este material, denominado **buckminsterfullereno**[2], o **fullereno**, en honor al inventor de dicha arquitectura estructural. Una estudio profundo de la estructura de la Figura 3.19a indica que la molécula casi esférica es realmente un poliedro compuesto por caras de cinco y seis lados.

La distribución uniforme de 12 pentágonos entre 20 hexágonos es precisamente la forma de un balón de fútbol, por lo que el nombre abreviado

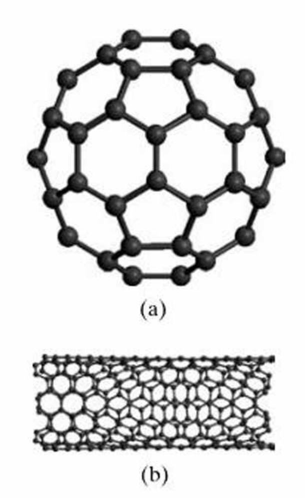


Figura 3.19. (a) Molécula de C_{60}, o buckyball. (b) Estructura cilíndrica de anillos hexagonales de átomos de carbono, o bukytube. (Cortesía de Accelrys, Inc.)

[2] Richard Buckminster Fuller (1895-1983), inventor y arquitecto estadounidense, fue una de las personalidades más famosas y pintorescas del siglo XX. Sus discusiones creativas en una gran variedad de temas desde el arte a la ciencia (incluidas frecuentes referencias a las tendencias futuras) ayudaron a establecer su fama. De hecho, su carismática personalidad llegó a ser tan celebrada como sus invenciones únicas de diversas formas arquitectónicas y diseños de ingeniería.

en inglés de esta estructura es **buckyball**. La presencia de los anillos con cinco átomos de carbono proporciona la curvatura positiva de la superficie del buckyball, en contraste con la estructura plana del grafito, en la que todos los anillos tienen seis átomos de carbono (Figura 3.18b). Investigaciones posteriores han permitido sintetizar una gran diversidad de estructuras para una amplia variedad de fullerenos. De hecho, se han sintetizado fullerenos con la fórmula C_n, donde n puede llegar a alcanzar valores tan altos como 240 y 250. En cada caso, la estructura consta de doce pentágonos uniformemente distribuidos que conectan un conjunto de hexágonos. Aunque los pentágonos son necesarios para dar la curvatura aproximadamente esférica de los fullerenos, la extensa y reciente investigación sobre estos materiales únicos ha permitido obtener curvaturas cilíndricas, resultado del enrollamiento simple de láminas de grafito hexagonal. El resultado es un fullereno tubular, denominado en inglés **buckytube**, como se representa en la Figura 3.19b.

Estos materiales han despertado un enorme interés en los campos de la química y de la física, así como en el de la ciencia e ingeniería de materiales. Su estructura molecular es claramente interesante, pero, además, tienen propiedades físicas y químicas únicas (por ejemplo, los fullerenos individuales C_n tienen superficies pasivas, únicas, a escala nanométrica). De forma similar, los fullerenos tubulares prometen, teóricamente, ser las fibras de refuerzo más resistentes disponibles para los materiales compuestos avanzados que se verán en el Capítulo 14. Finalmente, hay que significar que las estructuras moleculares discretas de la Figura 3.19 son interesantes, pero no están asociadas con una estructura cristalográfica de largo alcance. De hecho, en tales estructuras repetitivas se están observando, de nuevo, interesantes propiedades. Por ejemplo, al ser capturados iones metálicos dentro de las redes C_n, los agrupamientos fcc de estos fullerenos se han convertido en la última familia de superconductores, junto a los superconductores metálicos que se verán en las Secciones 15.3 y 18.4, y los óxidos cerámicos superconductores, que se estudiarán en las Secciones 15.3 y 18.5. Los fullerenos poseen un extraño conjunto de estructuras a escala atómica que podrían tener potencialmente importantes aplicaciones en la tecnología de materiales.

EJEMPLO 3.3

Calcúlese el factor de empaquetamiento iónico (IPF) del MgO, que tiene la estructura del NaCl (Figura 3.9).

SOLUCIÓN

Tomando $a = 2r_{Mg^{2+}} + 2r_{O^{2-}}$, y con los datos del Apéndice 2, se obtiene

$$a = 2(0.078 \text{ nm}) + 2(0.132 \text{ nm}) = 0.420 \text{ nm}.$$

Entonces,

$$V_{\text{celda unidad}} = a^3 = (0.420 \text{ nm})^3 = 0.0741 \text{ nm}^3.$$

En cada celda unidad hay cuatro iones Mg^{2+} y cuatro iones O^{2-}, lo que proporciona un volumen iónico total de

$$4 \times \frac{4}{3}\pi r^3_{Mg^{2+}} + 4 \times \frac{4}{3}\pi r^3_{O^{2-}} = \frac{16\pi}{3}[(0.078 \text{ nm})^3 + (0.132 \text{ nm})^3] = 0.0465 \text{ nm}^3.$$

Finalmente, el factor de empaquetamiento iónico es

$$\text{IPF} = \frac{0.0465 \text{ nm}^3}{0.0741 \text{ nm}^3} = 0.627.$$

EJEMPLO 3.4

Utilizando los datos de los Apéndices 1 y 2, obténgase la densidad del MgO.

SOLUCIÓN

Del Ejemplo 3.3, $a = 0.420$ nm, con lo que el volumen de la celda unidad es igual a 0.0741 nm^3. La densidad de la celda unidad es

$$\rho = \frac{[4(24.31 \text{ g}) + 4(16.00 \text{ g})]/(0.6023 \times 10^{24})}{0.0741 \text{ nm}^3} \times \left(\frac{10^7 \text{ nm}}{\text{cm}}\right)^3 = 3.61 \text{ g/cm}^3.$$

PROBLEMA 3.4

Calcúlese el factor de empaquetamiento iónico del **(a)** CaO, **(b)** FeO y **(c)** NiO. Todos estos compuestos comparten una estructura del tipo NaCl. **(d)** ¿Hay un único valor del IPF para la estructura del tipo NaCl? Explíquese esto. (*Véase* el Ejemplo 3.3.)

PROBLEMA 3.5

Calcúlese la densidad del CaO. (*Véase* el Ejemplo 3.4.)

3.4. ESTRUCTURAS POLIMÉRICAS

En los Capítulos 1 y 2 se ha definido la categoría de los materiales polímeros mediante una estructura tipo cadena de largas moléculas poliméricas (por ejemplo, la Figura 2.15). En comparación con el apilamiento de átomos e iones individuales en los metales y cerámicos, la disposición de estas largas moléculas según un patrón regular y repetitivo es difícil. En consecuencia, la mayoría de los polímeros comerciales no presentan un alto grado de cristalinidad. En aquellas zonas de la microestructura que sí son cristalinas, la estructura tiende a ser bastante complicada. La complejidad de las celdas unidad de los polímeros comunes queda generalmente fuera del ámbito de este texto, pero se tratarán dos ejemplos relativamente simples.

El **polietileno,** $\text{+}C_2H_4\text{+}_n$, es químicamente bastante sencillo. Sin embargo, en las Figuras 3.20 y 3.21 se muestra la forma relativamente elaborada en la que la larga cadena se dobla sobre sí misma hacia atrás y hacia adelante. La Figura 3.20 es una celda unidad ortorrómbica, un sistema cristalino común en los cristales poliméricos. En los metales y cerámicos, el conocimiento de la estructura de la celda unidad conlleva el conocimiento de la estructura cristalina en un gran volumen de

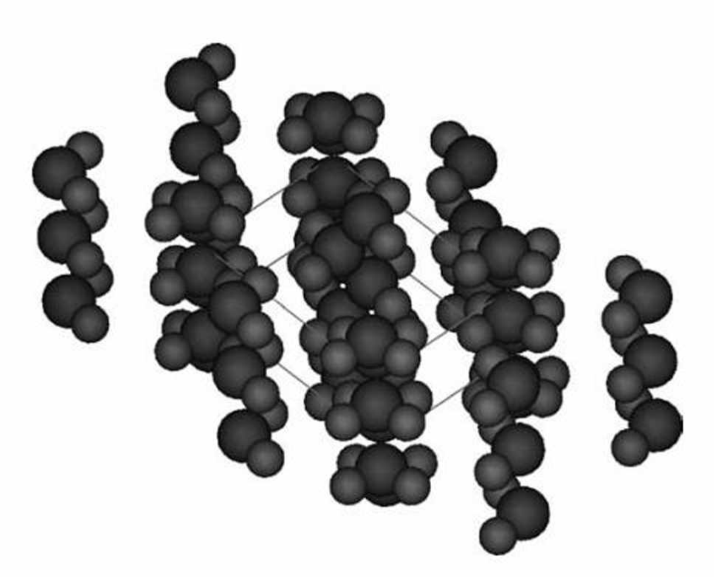


Figura 3.20. Disposición de las cadenas poliméricas en la celda unidad del polietileno. Las esferas oscuras son átomos de carbono y las más claras son átomos de hidrógeno. Las dimensiones de la celda unidad son 0.255 nm × 0.494 nm × 0.741 nm. (Cortesía de Accelrys, Inc.)

material. En los polímeros hay que ser más cautelosos. Los cristales aislados de polietileno son difíciles de obtener. Cuando se producen (al enfriar una solución diluida), tienden a constituir plaquetas delgadas, de unos 10 nm de espesor. Puesto que las cadenas de polímero tienen generalmente varios cientos de nm de longitud, estas cadenas deberán doblarse hacia atrás y hacia adelante formando una especie de tejido a escala atómica (como se muestra en la Figura 3.21).

En la Figura 3.22 está representada la celda unidad triclínica del **nylon 66**. La estructura cristalina de otras poliamidas y de algunos polimetanos es similar a ésta. En estos materiales podría ser cristalino hasta un 50 por ciento aproximadamente de su volumen, siendo el resto no cristalino.

EJEMPLO 3.5

Calcúlese el número de átomos de C y H en la celda unidad del polietileno (Figura 3.20), sabiendo que la densidad es de 0.9979 g/cm^3.

SOLUCIÓN

En la Figura 3.20 se indican las dimensiones de la celda unidad, que permiten calcular el volumen:

$$V = (0.741 \text{ nm})(0.494 \text{ nm})(0.255 \text{ nm}) = 0.0933 \text{ nm}^3.$$

En la celda unidad habrá un múltiplo (n) de unidades de C_2H_4, con una masa atómica, m:

$$m = \frac{n[2(12.01) + 4(1.008)] \text{ g}}{0.6023 \times 10^{24}} = (4.66 \times 10^{-23} n) \text{ g}.$$

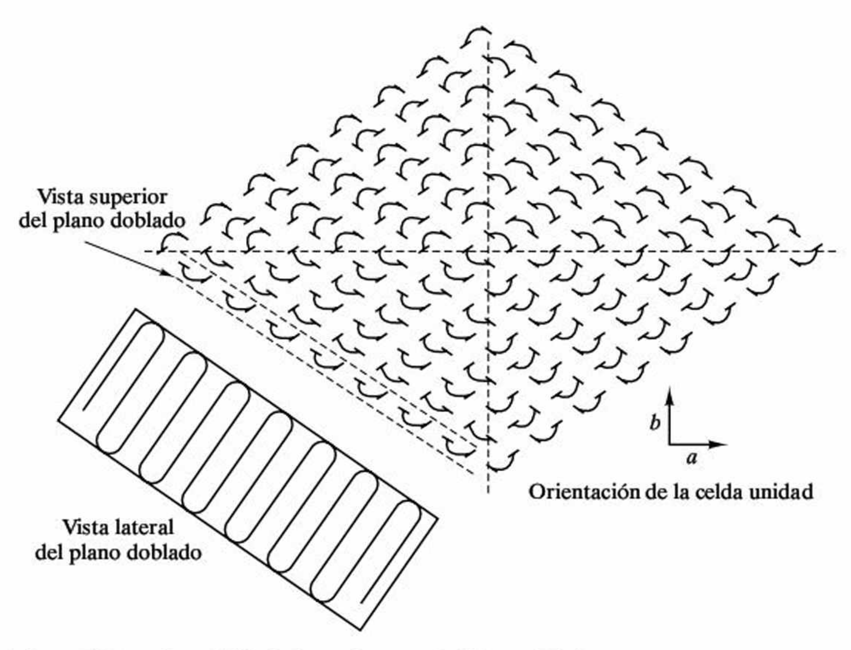


Figura 3.21. Disposición de las cadenas poliméricas dobladas, similar a un tejido, que tiene lugar en las plaquetas delgadas de polietileno cristalino. (De D. J. Williams, *Polymer Science and Engineering*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1971.)

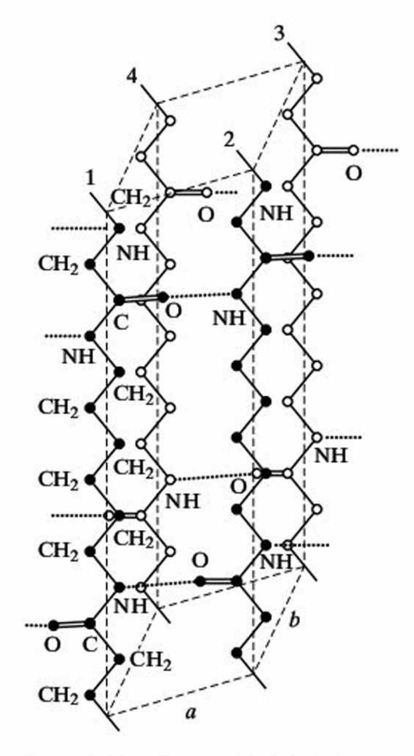


Figura 3.22. Celda unidad de la forma α del nylon 66. [De C. W. Bunn y E. V. Garner, «Packing of nylon 66 molecules in the triclinic unit cell: α form», *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 189A, 39 (1947).]

Por tanto, la densidad de la celda unidad es

$$\rho = \frac{(4.66 \times 10^{-23}n)\ \text{g}}{0.0933\ \text{nm}^3} \times \left(\frac{10^7\ \text{nm}}{\text{cm}}\right)^3 = 0.9979\ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}.$$

Resolviendo para obtener n,

$$n = 2.00.$$

Como resultado, habrá

$$4\,(=2n)\ \text{átomos de C} + 8\,(=4n)\ \text{átomos de H por celda unidad.}$$

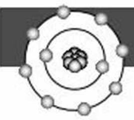
PROBLEMA 3.6

¿Cuántas celdas unidad hay en 1 kg de polietileno comercial que posee un 50 por 100 de su volumen cristalino (el resto amorfo) y tiene una densidad total del producto de 0.940 g/m^3? (*Véase* el Ejemplo 3.5.)

3.5. ESTRUCTURAS SEMICONDUCTORAS

La tecnología desarrollada por la industria de los semiconductores para la obtención de monocristales ha permitido obtener cristales con un grado de perfección extraordinariamente alto. Todas las estructuras presentadas en este capítulo implican perfección estructural. Sin embargo, todas las estructuras están sujetas a determinadas imperfecciones, que se tratarán en el Capítulo 4. Las estructuras «perfectas» descritas en esta sección se aproximan a la estructura de los materiales reales mucho más que en cualquier otra categoría de materiales.

Una sola estructura domina la industria de los semiconductores. Los semiconductores elementales (Si, Ge y Sn gris) comparten la **estructura cúbica del diamante**, representada en la Figura 3.23. Esta estructura está construida sobre una red de Bravais fcc, con dos átomos asociados a cada punto reticular y ocho átomos en cada celda unidad. Una característica clave de esta estructura es que incorpora la configuración tetraédrica de enlace de los elementos del grupo IV A.



EL MUNDO MATERIAL

Creciendo un cristal (casi) perfecto

La revolución tecnológica y cultural producida por muchos productos basados en los modernos circuitos integrados comienza con monocristales de pureza química excepcionalmente alta y gran perfección estructural. Estos materiales representan el caso ideal descrito en el Capítulo 3 más que cualquier otro material comercial. La gran mayoría de los circuitos integrados se obtienen sobre láminas delgadas (obleas) de monocristales de **silicio** [*véase* la foto, que muestra una oblea de 300 mm (12 in.) de diámetro]. Los procedimientos sistemáticos para producir circuitos electrónicos sobre estas obleas se describen con cierto detalle en el Capítulo 17.

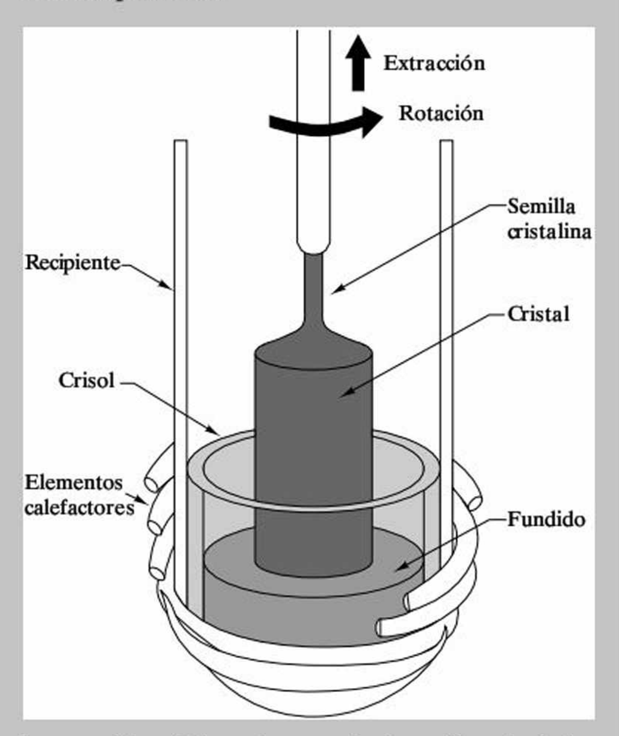
Como se ve en el dibujo, se puede obtener un gran cristal de silicio tirando de una pequeña «semilla» de cristal de silicio, extrayéndola así de un crisol que contiene silicio fundido. La alta temperatura de fusión del silicio ($T_f = 1414\,°C$) requiere usar un crisol de vidrio de SiO_2 de alta pureza. El calor se aplica mediante bobinas de inducción de radiofrecuencia (RF). La semilla cristalina se introduce en el fundido y se va extrayendo lentamente. El crecimiento del cristal se produce a medida que el silicio líquido se enfría cerca de la semilla cristalina, disponiéndose los átomos individuales junto a los de dicha semilla. Las sucesivas capas de planos atómicos se van añadiendo en la entrecara sólido-líquido. La velocidad de crecimiento media es aproximadamente de 10 μm/s. Los grandes cristales que resultan a veces se denominan *lingotes*. Este proceso se suele denominar *técnica Czochralski*. Como se indica en el Capítulo 17, la economía de la fabricación de un circuito sobre obleas monocristalinas mueve a los fabricantes a producir diámetros de cristal lo mayores posible. La norma industrial para diámetros de cristal ha aumentado a lo largo de los años de 200 mm a aproximadamente 300 mm.

La ciencia y tecnología básicas involucradas en el crecimiento de monocristales como el ilustrado aquí ha tomado parte con bastante «arte» en el ajuste de diversos equipos y procedimientos específicos para el crecimiento de cristales. El objetivo de las compañías es separar el proceso altamente especializado de crecimiento de estos cristales de la fabricación de circuitos. La perfección

estructural proporcionada por la técnica Czochralski se une a la capacidad para purificar químicamente el cristal resultante mediante la técnica de refino por zonas, como se verá en el Capítulo 9 y en el Capítulo 17.

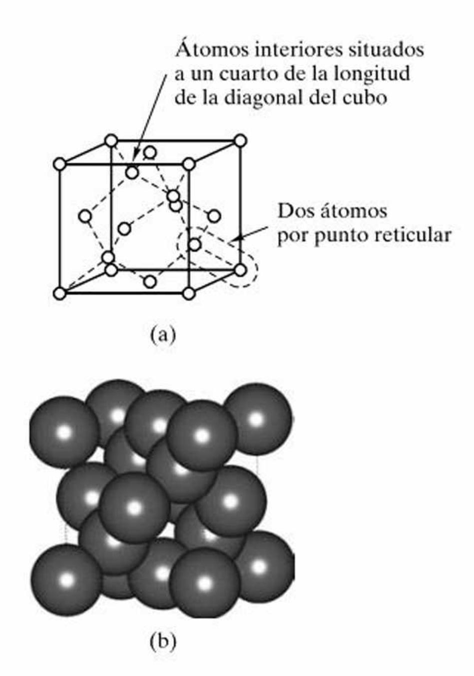


Cortesía de SEMATECH.



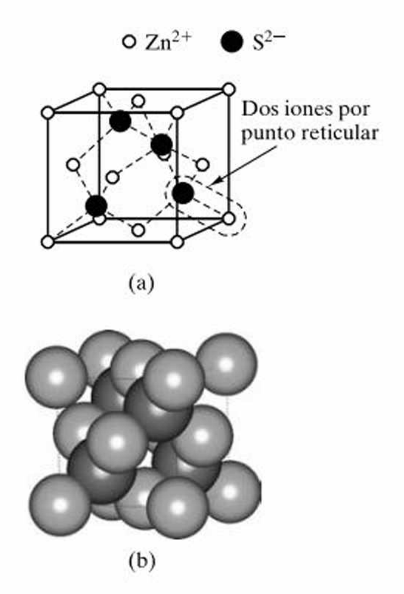
Esquema del crecimiento de monocristales mediante la técnica Czochralski. (De J. W. Mayer y S. S. Lau, *Electronic Materials Science: For integrated Circuits in Si and GaAs,* Macmillan Publishing Company, New York, 1990.)

Un pequeño grupo de elementos contiguos a los del grupo IV A forma compuestos semiconductores, que suelen ser compuestos del tipo MX, con combinaciones de átomos con una valencia media de $+4$. Por ejemplo, el GaAs combina la valencia $+3$ del galio con la valencia $+5$ del arsénico, y el CdS combina la valencia $+2$ del cadmio con la valencia $+6$ del azufre. El GaAs y el CdS son ejemplos de **compuestos del tipo III-V** y **compuestos del tipo II-VI**, respectivamente. Muchos de estos compuestos sencillos MX cristalizan en una estructura fuertemente relacionada con la cúbica del diamante. En la Figura 3.24 se presenta la **estructura de la blenda** (ZnS), que es esencialmente la estructura cúbica del diamante, con iones Zn^{2+} y S^{2-} alternados en las posiciones atómicas. Se trata de nuevo de la red de Bravais fcc, pero con dos iones de carga opuesta asociados a cada punto reticular, en lugar de dos átomos similares. En cada celda unidad hay ocho iones (cuatro Zn^{2+} y cuatro S^{2-}). Esta estructura la comparten tanto los compuestos del grupo III-V (por ejemplo, GaAs, AlP y InSb), como los del grupo II-VI (por ejemplo, ZnSe, CdS y HgTe).



Estructura: cúbica del diamante
Red de Bravais: fcc
Átomos/celda unidad: $4 + 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 8$
Semiconductores típicos: Si, Ge y Sn gris

Figura 3.23. Celda unidad de la estructura cúbica del diamante, en la que se muestran (a) las posiciones de los átomos. Hay dos átomos por cada punto reticular (*véase* el ejemplo señalado con trazo discontinuo). Cada átomo está en coordinación tetraédrica. (b) El empaquetamiento real de los átomos completos en la celda unidad. [La parte (b) es cortesía de Accelrys, Inc.]



Estructura: tipo blenda de cinc (ZnS)
Red de Bravais: fcc
Iones/celda unidad: $4Zn^{2+} + 4S^{2-}$
Semiconductores típicos:
GaAs, AlP, InSb (compuestos III–V),
ZnS, ZnSe, CdS, HgTe (compuestos II–VI)

Figura 3.24. Celda unidad de la blenda (ZnS), en la que se muestran (a) las posiciones iónicas. Hay dos iones por cada punto reticular (*véase* el ejemplo señalado con trazo discontinuo). Compárese con la estructura cúbica del diamante (Figura 3.23a). (b) El empaquetamiento real de los átomos completos en la celda unidad. [La parte (b) es cortesía de Accelrys, Inc.]

En función de los detalles del proceso de cristalización, el sulfuro de cinc también cristaliza en otra estructura cristalina, que energéticamente está muy próxima a la estabilidad de la blenda. Esta alternativa, la **estructura de la wurtzita** (ZnS) está representada en la Figura 3.25, y se construye sobre una red de Bravais hexagonal, con cuatro iones (dos Zn^{2+} y dos S^{2-}) por punto reticular y por celda unidad. El CdS también puede presentar esta estructura. Ésta es la estructura característica del ZnO.

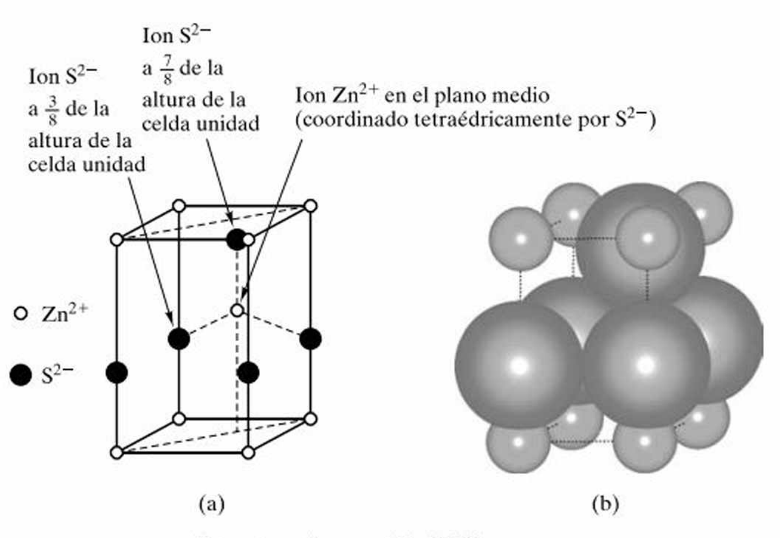
EJEMPLO 3.6

Obténgase el factor de empaquetamiento atómico (APF) de la estructura cúbica del diamante (Figura 3.23).

SOLUCIÓN

Debido a la geometría tetraédrica de los enlaces de la estructura cúbica del diamante, los átomos están situados a lo largo de las diagonales del cubo. Un exa-

Figura 3.25. Celda unidad de la wurtzita (ZnS) en la que se representan (a) las posiciones iónicas y (b) los iones completos. [La parte (b) es cortesía de Accelrys, Inc.]



men de la Figura 3.23 revela que esta orientación de los átomos conduce a la igualdad

$$2r_{\text{Si}} = \frac{1}{4}\,(\text{diagonal de cubo}) = \frac{\sqrt{3}}{4}\,a$$

o

$$a = \frac{8}{\sqrt{3}}\,r_{\text{Si}}.$$

El volumen de la celda unidad es, entonces,

$$V_{\text{celda unidad}} = a^3 = (4.62)^3 r_{\text{Si}}^3 = 98.5 r_{\text{Si}}^3.$$

El volumen de los ocho átomos de silicio en la celda unidad es

$$V_{\text{átomos}} = 8 \times \frac{4}{3}\,\pi r_{\text{Si}}^3 = 98.5 r_{\text{Si}}^3,$$

lo que proporciona un factor de empaquetamiento atómico de

$$\text{APF} = \frac{33.5 r_{\text{Si}}^3}{98.5 r_{\text{Si}}^3} = 0.340.$$

Nota. Este resultado representa una estructura muy abierta comparada con las estructuras metálicas altamente compactas de la Sección 3.2 (por ejemplo, APF = 0.74 para los metales fcc y hcp).

EJEMPLO 3.7

Utilizando los datos de los Apéndices 1 y 2, calcúlese la densidad del silicio.

SOLUCIÓN

A partir del Ejemplo 3.6,

$$V_{\text{celda unidad}} = 98.5 r_{\text{Si}}^3 = 98.5(0.117 \text{ nm})^3 = 0.158 \text{ nm}^3.$$

lo que proporciona una densidad de

$$\rho = \frac{8 \text{ átomos}}{(0.158 \text{ nm})^3} \times \frac{28.09 \text{ g}}{0.6023 \times 10^{24} \text{ átomos}} \times \left(\frac{10^7 \text{ nm}}{\text{cm}}\right)^3 = 2.36 \text{ g/cm}^3.$$

Como sucedía en cálculos anteriores, existe una pequeña discrepancia entre este resultado y el dato del Apéndice 1 (es decir, $\rho_{\text{Si}} = 2.33 \text{ g/cm}^3$), consecuencia de no disponer de otra cifra significativa del valor del radio atómico en los datos del Apéndice 2.

PROBLEMA 3.7

En el Ejemplo 3.6 se vio que el factor de empaquetamiento atómico del silicio es bastante bajo en comparación con el de las estructuras de los metales comunes. Coméntese la relación entre esta característica y la naturaleza del enlace en el silicio semiconductor.

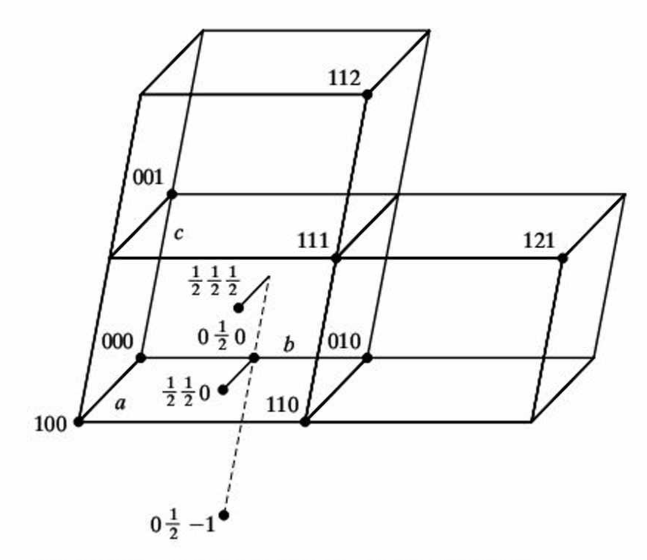
PROBLEMA 3.8

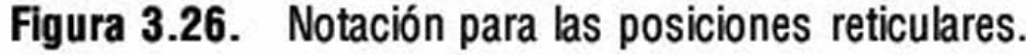
Calcúlese la densidad del germanio, utilizando los datos de los Apéndices 1 y 2. (*Véase* el Ejemplo 3.7.)

3.6. POSICIONES, DIRECCIONES Y PLANOS DE LA RED

Existen algunas reglas básicas que es necesario conocer para describir la geometría en, y alrededor de, una celda unidad. Es importante ver que estas reglas y la notación asociada son utilizadas uniformemente por cristalógrafos, geólogos, científicos de materiales y otros profesionales que trabajan con materiales cristalinos. Lo que se aprenderá es un vocabulario que permita una comunicación correcta acerca de la estructura cristalina, lo que será de gran utilidad cuando se comience a tratar más tarde de propiedades sensibles a la estructura.

En la Figura 3.26 se muestra la notación empleada para describir las **posiciones de la red** expresadas como fracciones o múltiplos de las dimensiones de la celda unidad. Por ejemplo, la posición centrada en el cuerpo de la celda unidad se proyecta en el punto medio de cada una de las aristas de la celda unidad y se designa con la posición $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Un aspecto de la naturaleza cristalina es que una posición determinada en una red dada es estructuralmente la misma posición en




Figura 3.26. Notación para las posiciones reticulares.

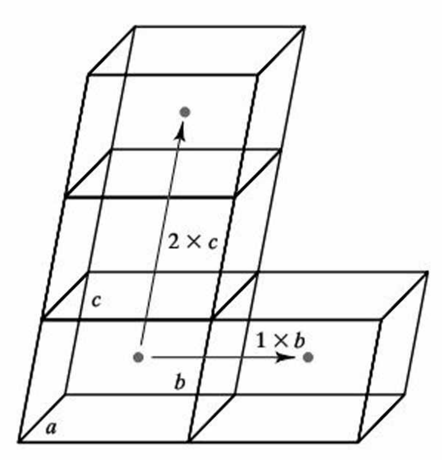


Figura 3.27. Las traslaciones de la red conectan posiciones estructuralmente equivalentes (por ejemplo, el centro del cubo) en varias celdas unidad.

cualquier otra celda unidad de la misma estructura. Estas posiciones equivalentes están conectadas mediante **traslaciones de la red**, que consisten en múltiplos enteros de las constantes de red a lo largo de direcciones paralelas a los ejes cristalográficos (Figura 3.27).

En la Figura 3.28 se muestra la notación empleada para describir las **direcciones reticulares**. Debe hacerse notar que estas direcciones están siempre representadas por un conjunto de números enteros, que se obtienen de una manera directa; en primer lugar se identifican las *posiciones enteras más pequeñas* cruzadas por la línea que parte del origen de los ejes cristalográficos. Con el fin de distinguir la notación para una dirección de la de una posición, los números enteros que designan la dirección se encierran entre corchetes del tipo [ ], lo que constituye la designación estándar de las direcciones específicas de la red. Para designar otras características geométricas se usarán otros símbolos. Volviendo a la Figura 3.28, hay que indicar que la línea que parte del origen de los ejes cristalográficos y que pasa a través de la posición central $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ puede extenderse hasta cruzar la posición 111, en el vértice de la celda unidad. Aunque una extensión adicional de esta línea recta pasaría por posiciones de la red también constituidas por conjuntos de enteros (222, 333, etc.), el conjunto 111 es el más pequeño. Por ello, la dirección se denomina [111].

Cuando una dirección se mueve a lo largo de un eje negativo, debe indicarse a través de la notación. Por ejemplo, la barra sobre el último número entero de la dirección [11$\bar{1}$] en la Figura 3.28 indica que la línea que parte del origen ha cortado la posición 11–1. Puede verse que estas dos direcciones, [111] y [11$\bar{1}$], son estructuralmente muy similares, pues ambas son diagonales del cuerpo en celdas unidad idénticas. De hecho, si se miran *todas* las diagonales del cuerpo asociadas al sistema cristalino cúbico, es evidente que son estructuralmente idénticas y sólo difieren en su orientación espacial (Figura 3.29). En otras palabras, la dirección [11$\bar{1}$] podría convertirse en la [111] con una elección diferente de la orientación de

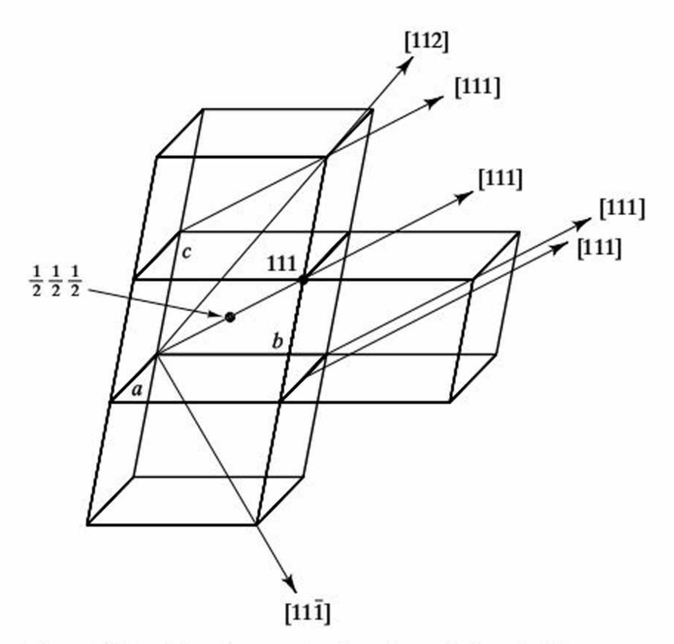


Figura 3.28. Notación para las direcciones de la red. Nótese que las direcciones paralelas [*uvw*] (por ejemplo, [111]), comparten la misma notación ya que únicamente está desplazado el origen.

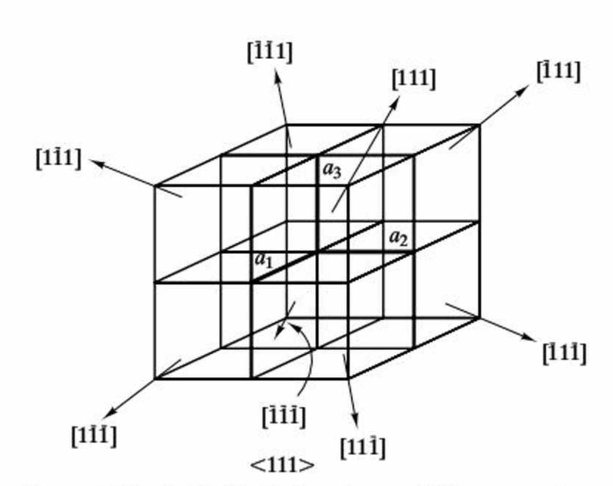


Figura 3.29. La familia de direcciones, ⟨111⟩, representa todas las diagonales del cuerpo en el caso de celdas unidad adyacentes en el sistema cúbico.

los ejes cristalográficos. Este conjunto de direcciones, estructuralmente equivalentes, se denomina **familia de direcciones** y se designa mediante paréntesis angulares, ⟨ ⟩. Un ejemplo de diagonales del cuerpo en el sistema cúbico es

$$\langle 111 \rangle = [111], [\bar{1}11], [1\bar{1}1], [11\bar{1}], [\overline{111}], [1\overline{11}], [\bar{1}1\bar{1}], [\overline{11}1]. \qquad \textbf{(3.1)}^{3}$$

En capítulos posteriores, especialmente cuando se trate del cálculo de las propiedades mecánicas, será útil conocer los ángulos entre distintas direcciones. En general, los ángulos entre direcciones pueden determinarse mediante una cuidadosa visualización y cálculos trigonométricos. En el sistema cúbico, que se encuentra frecuentemente, el ángulo puede determinarse a través del cálculo, relativamente simple, del producto escalar de dos vectores. Tomando las direcciones [*uvw*] y [*u′v′w′*] como los vectores $\mathbf{D} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ y $\mathbf{D}' = u'\mathbf{a} + v'\mathbf{b} + w'\mathbf{c}$, puede determinarse el ángulo, δ, entre estas dos direcciones como

$$\mathbf{D} \cdot \mathbf{D}' = |\mathbf{D}|\,|\mathbf{D}'| \cos\delta \qquad \textbf{(3.2)}$$

o

$$\cos\delta = \frac{\mathbf{D} \cdot \mathbf{D}'}{|\mathbf{D}|\,|\mathbf{D}'|} = \frac{uu' + vv' + ww'}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}\sqrt{(u')^2 + (v')^2 + (w')^2}}. \qquad \textbf{(3.3)}$$

[3] *N. del T.:* En este caso, está equivocado el listado de las direcciones pertenecientes a la familia ⟨111⟩. Hablando con propiedad, la dirección [111] es geométricamente la misma que la dirección [$\overline{111}$], y lo mismo sucede con las tres últimas direcciones, por lo que en realidad serían cuatro el número de direcciones pertenecientes a esta familia dada. Sin embargo, se ha optado por respetar el texto original, aunque el alumno no debe perder de vista esta puntualización.

Es importante recordar que las Ecuaciones 3.2. y 3.3 sólo se aplican al sistema cúbico.

Otra cantidad interesante en cálculos futuros es la **densidad lineal de átomos** a lo largo de una dirección dada. De nuevo, la visualización cuidadosa y los cálculos trigonométricos son dos aproximaciones generales para realizar este cálculo. Un procedimiento directo en el caso de que los átomos se hallen equiespaciados a lo largo de una dirección dada es determinar la distancia entre átomos adyacentes, r. La densidad lineal de átomos es simplemente el inverso, r^{-1}. Al realizar los cálculos de la densidad lineal por primera vez es importante tener en mente que se están contando únicamente los átomos cuyos centros caen directamente sobre la línea de la dirección considerada, y no aquellos que podrían cortar a esa línea fuera del centro.

En la Figura 3.30 se muestra la notación para describir los **planos reticulares**, es decir, los planos de la red cristalográfica. Como en el caso de las direcciones, estos planos se expresan como un conjunto de números enteros, conocido como **índices de Miller**[4]. Obtener estos números enteros requiere un proceso más elaborado que para las direcciones. Los enteros representan los inversos de los puntos de intersección con los ejes. Por ejemplo, considérese el plano (210) en la Figura 3.30a. Al igual que los corchetes en el caso de las direcciones, los paréntesis constituyen la notación estándar en el caso de los planos. El plano (210) corta

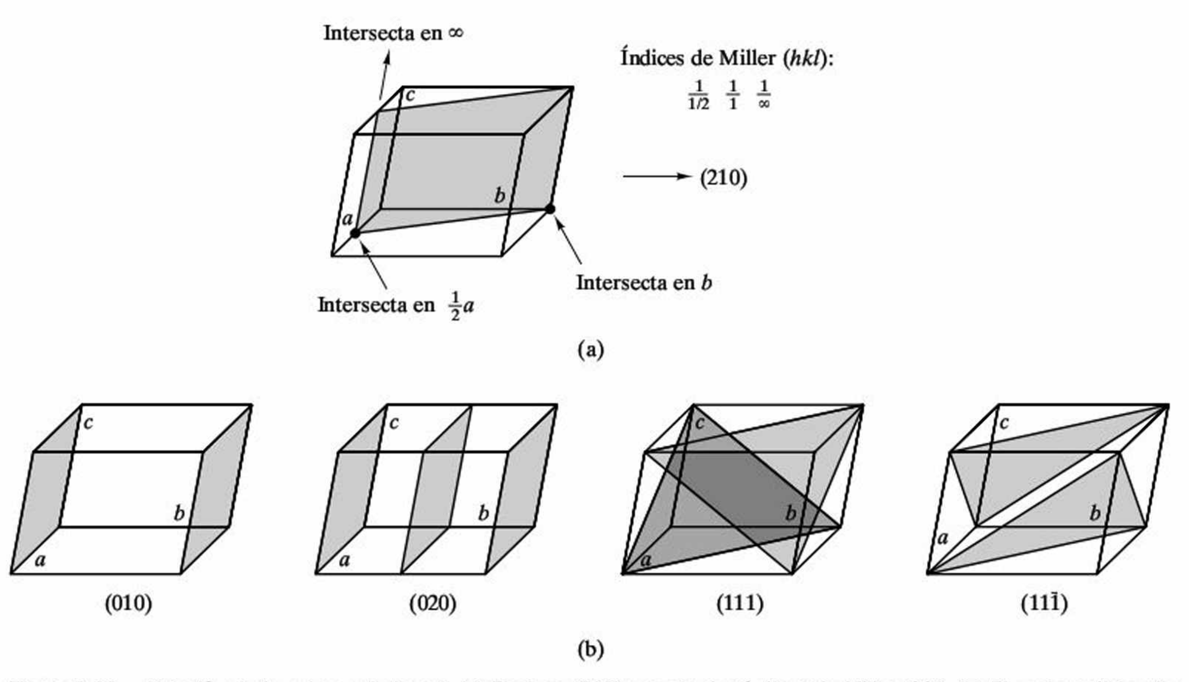


Figura 3.30. Notación de los planos de la red. (a) El plano (210) muestra los índices de Miller (*hkl*). (b) Ejemplos adicionales.

[4] William Hallowes Miller (1801-1880), cristalógrafo británico, realizó las principales aportaciones junto con Bravais a la cristalografía del siglo XIX. Su eficiente sistema de identificación de los planos cristalográficos fue uno de sus mayores logros.

al eje a en $\frac{1}{2}a$, al eje b en b, y es paralelo al eje c (cortándolo en el ∞). Los inversos de los puntos de intercepción son $1/\frac{1}{2}$, $1/1$ y $1/\infty$, respectivamente. Estos inversos dan lugar a los valores 2, 1 y 0, que dan origen a la notación (210). Al comienzo, el empleo de estos índices de Miller parece implicar un trabajo extra. En realidad, proporcionan un sistema de identificación eficiente para los planos cristalinos y desempeñan un importante papel en las ecuaciones relacionadas con las medidas de difracción (Sección 3.7). La notación general para los índices de Miller es (*hkl*), y puede ser usada para cualquiera de los siete sistemas cristalinos. Como el sistema hexagonal puede representarse convenientemente mediante cuatro ejes, puede definirse un conjunto de cuatro dígitos, los **índices de Miller-Bravais** (*hkil*), como se ve en la Figura 3.31. Como bastan tres ejes para definir la geometría tridimensional de un cristal, uno de los números enteros del sistema de Miller-Bravais es redundante. Una vez que un plano intersecta a dos ejes cualesquiera en el plano basal de la celda unidad (que contiene a los ejes a_1, a_2 y a_3 de la Figura 3.31), la intersección con el tercer eje del plano basal está perfectamente determinada. El resultado es que, en el sistema hexagonal, puede demostrarse que se cumple que $h + k = -i$ para cualquier plano; esto también permite que cualquier plano del sistema hexagonal pueda designarse mediante los índices de Miller-Bravais (*hkil*) o mediante los índices de Miller (*hkl*). Para el plano de la Figura 3.31 las designaciones pueden ser $(01\bar{1}0)$ o (010).

Al igual que para las direcciones estructuralmente equivalentes, pueden agruparse planos estructuralmente equivalentes en una **familia de planos**, donde los índices de Miller o de Miller-Bravais se encierran entre llaves, $\{hkl\}$ o $\{hkil\}$. En la Figura 3.32 se muestra que las caras de la celda unidad en el sistema cúbico constituyen la familia {100} con

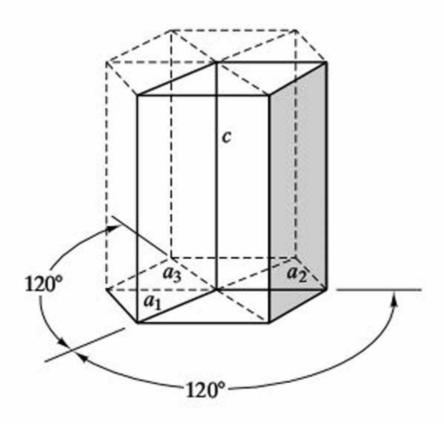
$$\{100\} = (100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1}). \qquad \textbf{(3.4)}$$[5]

En capítulos posteriores será preciso realizar cálculos de **densidades planares** de átomos (número de átomos por unidad de área), análogas a las densidades lineales mencionadas anteriormente. Al igual que ocurría con las densidades lineales, sólo se consideran los átomos centrados en el plano en cuestión.

EJEMPLO 3.8

Empleando la Tabla 3.2, enumérense las posiciones de los puntos reticulares centrados en las caras para **(a)** la red de Bravais *cúbica centrada en las caras* (fcc), y **(b)** la red *ortorrómbica centrada en las caras* (fco).

[5] *N. del T.:* Al igual que se indicó en el caso de la familia de direcciones anterior, de nuevo ese listado de planos de la familia {100} se considera equivocado. El plano (100) y el $(\bar{1}00)$ son exactamente el mismo plano. Por tanto, esa familia de direcciones está constituida realmente por los planos (100), (010) y (001). Los tres últimos planos de la Ecuación 3.4 no son más que una combinación de los anteriores, y añadirlos al listado no tiene sentido, como no lo tendría añadir los planos (200), (020) y (002), por ejemplo. Como antes, se ha respetado el texto original, pero el alumno no debe olvidar esta nota cuando resuelva los Ejemplos y Problemas que se le plantearán a continuación.



Índices de Miller-Bravais (*hkil*): $\frac{1}{\infty}, \frac{1}{1}, \frac{1}{-1}, \frac{1}{\infty} \rightarrow (01\bar{1}0)$
Nota: $h + k = -i$

Figura 3.31. Índices de Miller-Bravais, (*hkil*), para el sistema hexagonal.

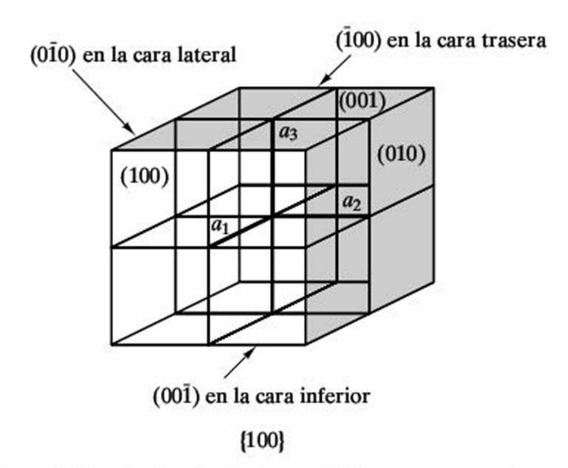


Figura 3.32. La familia de planos, {100}, representa todas las caras de las celdas unidad en el sistema cúbico.

Solución

(a) Para las posiciones del centro de las caras: $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$, $\frac{1}{2}1\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.

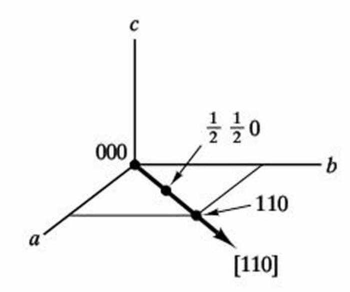
(b) La respuesta es la misma que para el apartado (a). Los parámetros de la red no aparecen en la notación de las posiciones reticulares.

EJEMPLO 3.9

¿Qué posiciones reticulares son intersectadas por la dirección [110] en las celdas unidad de la red cúbica centrada en las caras y la red ortorrómbica centrada en las caras de la Tabla 3.2?

Solución

La representación correspondiente es



Los puntos reticulares son 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ y 110. Esto se cumple para los dos sistemas.

EJEMPLO 3.10

Hágase una lista con los miembros de la familia de direcciones $\langle 110 \rangle$ en el sistema cúbico.

SOLUCIÓN

Esa familia de direcciones corresponde a todas las diagonales de las caras de la celda unidad, y como existen dos diagonales en cada una de las caras, se tienen un total de 12 miembros:

$$\langle 110 \rangle = [110], [1\bar{1}0], [\bar{1}10], [\bar{1}\bar{1}0], [101], [10\bar{1}], [\bar{1}01], [\bar{1}0\bar{1}], [011], [01\bar{1}], [0\bar{1}1], [0\bar{1}\bar{1}].$$

EJEMPLO 3.11

¿Cuál es el ángulo entre las direcciones [110] y [111] en el sistema cúbico?

SOLUCIÓN

De la Ecuación 3.3,

$$\delta = \arccos \frac{uu' + vv' + ww'}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}\,\sqrt{(u')^2 + (v')^2 + (w')^2}} = \arccos \frac{1 + 1 + 0}{\sqrt{2}\,\sqrt{3}} =$$
$$= \arccos 0.816 = 35.3^\circ.$$

EJEMPLO 3.12

Identifíquense los puntos de intersección con los ejes del plano $(3\bar{1}1)$.

SOLUCIÓN

El plano corta al eje $\frac{1}{3}a$ en a, al eje b en $\frac{1}{-b}\,b = -b$, y al eje c en $\frac{1}{1}\,c = c$.

EJEMPLO 3.13

Realícese una lista con los planos de la familia {110} en el sistema cúbico.

SOLUCIÓN

$$\{110\} = (110), (1\bar{1}0), (\bar{1}10), (\bar{1}\bar{1}0), (101), (10\bar{1}), (\bar{1}01), (\bar{1}0\bar{1}), (011), (01\bar{1}), (0\bar{1}1), (0\bar{1}\bar{1})$$

(Compárese esta respuesta con la del Ejemplo 3.10.)

EJEMPLO 3.14

Calcúlese la densidad lineal de átomos a lo largo de la dirección [111] en **(a)** el wolframio bcc y **(b)** el aluminio fcc.

SOLUCIÓN

(a) Para una estructura bcc (Figura 3.4), los átomos a lo largo de la dirección [111] (una diagonal del cubo) se hallan en contacto. Por tanto, la distancia entre átomos adyacentes es igual al diámetro atómico. Tomando los datos del Apéndice 2, se puede ver que la distancia de repetición es

$$r = d_{\text{átomo W}} = 2r_{\text{átomo W}} = 2(0.137 \text{ nm}) = 0.274 \text{ nm}.$$

Por lo tanto,

$$r^{-1} = \frac{1}{0.274 \text{ nm}} = 3.65 \text{ átomos/nm}.$$

(b) En el caso de una estructura fcc, sólo se corta a un átomo a lo largo de la diagonal del cuerpo de una celda unidad. Para determinar la longitud de la diagonal del cubo, hay que observar que la diagonal de una cara tiene una longitud igual a dos veces el diámetro atómico (*véase* la Figura 3.5). A partir de los datos del Apéndice 2, se tiene

$$\text{longitud de la diagonal de una cara} = 2d_{\text{átomo Al}} = 4r_{\text{átomo Al}} = \sqrt{2}a$$

siendo el parámetro de la red

$$a = \frac{4}{\sqrt{2}} r_{\text{átomo Al}} = \frac{4}{\sqrt{2}}(0.143 \text{ nm}) = 0.404 \text{ nm (\textit{véase} la Tabla 3.3).}$$

La distancia de repetición es

$$r = \text{longitud de la diagonal del cubo} = \sqrt{3}a = \sqrt{3}(0.404 \text{ nm}) = 0.701 \text{ nm},$$

lo que proporciona una densidad lineal de

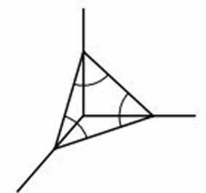
$$r^{-1} = \frac{1}{0.701 \text{ nm}} = 1.43 \text{ átomos/nm}.$$

EJEMPLO 3.15

Calcúlese la densidad planar de átomos del plano (111) en **(a)** wolframio bcc y **(b)** aluminio fcc.

SOLUCIÓN

(a) Para la estructura bcc (Figura 3.4), el plano (111) sólo corta a los átomos situados en los vértices de la celda unidad:



Siguiendo los cálculos del Ejemplo 3.14a, se tiene

$$\sqrt{3}a = 4r_{\text{átomo W}} \quad \text{o} \quad a = \frac{4}{\sqrt{3}} r_{\text{átomo W}} = (0.137 \ \text{nm}) = 0.316 \ \text{nm}.$$

La longitud de la diagonal de la cara, l, es entonces

$$l = \sqrt{2}a = \sqrt{2}(0.316 \ \text{nm}) = 0.447 \ \text{nm}.$$

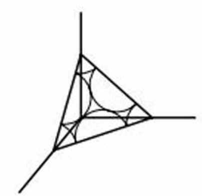
El área del plano (111) dentro de la celda unidad es

$$A = \frac{1}{2} bh = \frac{1}{2} (0.447 \ \text{nm}) \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \times 0.447 \ \text{nm} \right) = 0.0867 \ \text{nm}^2.$$

Hay $\frac{1}{6}$ de átomo (es decir, $\frac{1}{6}$ de la circunferencia de un círculo) en cada vértice del triángulo equilátero formado por el plano (111) en la celda unidad. Por tanto,

$$\text{densidad atómica} = \frac{3 \times \frac{1}{6} \ \text{átomo}}{A} = \frac{0.5 \ \text{átomos}}{0.0867 \ \text{nm}^2} = 5.77 \ \frac{\text{átomos}}{\text{nm}^2}.$$

(b) En el caso de la estructura fcc (Figura 3.5), el plano (111) corta a tres átomos en los vértices de la celda unidad y a otros tres situados en el centro de las caras de dicha celda:



Siguiendo los cálculos del Ejemplo 3.14b, se obtiene la longitud de la diagonal de la cara

$$l = \sqrt{2a} = \sqrt{2}(0.404 \ \text{nm}) = 0.572 \ \text{nm}.$$

El área del plano (111) dentro de la celda unidad es

$$A = \frac{1}{2} bh = \frac{1}{2} (0.572 \ \text{nm}) \left(\frac{\sqrt{3}}{2} 0.572 \ \text{nm} \right) = 0.142 \ \text{nm}^2.$$

Hay $3 \times \frac{1}{6}$ átomos en los vértices y $3 \times \frac{1}{2}$ átomos en el centro de las caras dentro de este área, lo que proporciona

$$\text{densidad atómica} = \frac{3 \times \frac{1}{6} + 3 \times \frac{1}{2} \ \text{átomos}}{0.142 \ \text{nm}^2} = \frac{2 \ \text{átomos}}{0.142 \ \text{nm}^2} = 14.1 \ \frac{\text{átomos}}{\text{nm}^2}.$$

EJEMPLO 3.16

Calcúlese la densidad lineal de iones del MgO en la dirección [111].

SOLUCIÓN

En la Figura 3.9 se ve que la diagonal del cubo en la celda unidad corta a un ion Mg^{2+} y otro ion O^{2-}. Siguiendo los cálculos del Ejemplo 3.3, se obtiene que la longitud de la diagonal del cubo es

$$l = \sqrt{3}a = \sqrt{3}(0.420 \text{ nm}) = 0.727 \text{ nm}.$$

La densidad lineal de iones es, entonces,

$$\frac{1 \text{ Mg}^{2+}}{0.727 \text{ nm}} = 1.37 \text{ Mg}^{2+}/\text{nm}$$

y, de forma similar,

$$1.37 \text{ O}^{2-}/\text{nm},$$

con lo que se obtiene

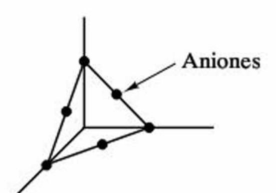
$$(1.37 \text{ Mg}^{2+} + 1.37 \text{ O}^{2-})/\text{nm}.$$

EJEMPLO 3.17

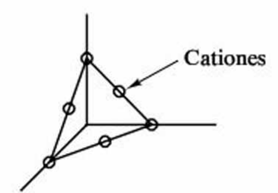
Calcúlese la densidad planar de iones en el plano (111) del MgO.

SOLUCIÓN

En realidad existen dos respuestas separadas para este problema. Utilizando la celda unidad de la Figura 3.9, se ve una disposición comparable a la de un metal fcc:



Sin embargo, es posible definir igualmente la celda unidad con su origen sobre la posición de un catión (en lugar de la posición de un anión, como en la Figura 3.9). En este caso, el plano (111) tendría una disposición de cationes comparable:



En cualquiera de los dos casos, hay dos iones en cada «triángulo» (111). Del Ejemplo 3.3 se sabe que $a = 0.420$ nm. La longitud del lado de cada triángulo (111) (esto es, la diagonal de una cara de la celda unidad) es

$$l = \sqrt{2}a = \sqrt{2}(0.420 \text{ nm}) = 0.594 \text{ nm}.$$

El área del plano es, entonces,

$$A = \frac{1}{2}\,bh = \frac{1}{2}\,(0.594 \text{ nm})\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\,0.594 \text{ nm}\right) = 0.153 \text{ nm}^2.$$

Esto conduce a una densidad iónica

$$\text{densidad iónica} = \frac{2 \text{ iones}}{0.153 \text{ nm}^2} = 13.1 \text{ nm}^{-2}$$

o

$$13.1(\text{Mg}^{2+} \text{ o } \text{O}^{2-})/\text{nm}^2.$$

EJEMPLO 3.18

Calcúlese la densidad lineal de átomos a lo largo de la dirección [111] en el silicio.

SOLUCIÓN

Es preciso tener precaución en este problema. Al analizar la Figura 3.23 se puede apreciar que los átomos situados a lo largo de la dirección [111] (una diagonal del cubo) *no* están uniformemente espaciados. Por lo tanto, los cálculos realizados en el Ejemplo 3.14 para obtener r^{-1} ahora no son apropiados.

Haciendo referencia a los comentarios del Ejemplo 3.6, puede verse que dos átomos están centrados a lo largo de la diagonal del cubo dada (es decir, $\frac{1}{2}$ átomo en 000, 1 átomo en $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{2}$ átomo en 111). Si se toma la longitud de la diagonal del cubo en la celda unidad como l,

$$2r_{\text{Si}} = \frac{1}{4}\,l$$

o

$$l = 8r_{\text{Si}}.$$

Del Apéndice 2,

$$l = 8(0.117 \text{ nm}) = 0.936 \text{ nm}.$$

Por tanto, la densidad lineal es

$$\text{densidad lineal} = \frac{2 \text{ átomos}}{0.936 \text{ nm}} = 2.14\,\frac{\text{átomos}}{\text{nm}}.$$

EJEMPLO 3.19

Calcúlese la densidad planar de átomos en el plano (111) del silicio.

SOLUCIÓN

La observación cuidadosa de la Figura 3.23 revela que los cuatro átomos interiores de la estructura cúbica del diamante no caen en el plano (111). El resultado es que la disposición de los átomos en este plano es precisamente la de la estructura fcc metálica (*véase* el Ejemplo 3.15b). Por supuesto, los átomos situados a lo largo de

direcciones [110] en la estructura cúbica del diamante no se tocan entre sí, como sucedía en los metales fcc.

Como se calculó en el Ejemplo 3.15b, hay dos átomos en el triángulo equilátero limitado por lados de longitud $\sqrt{2}a$. A partir del Ejemplo 3.6 y del Apéndice 2, se ve que

$$a = \frac{8}{\sqrt{3}}(0.117 \text{ nm}) = 0.540 \text{ nm}$$

y

$$\sqrt{2}a = 0.764 \text{ nm},$$

por lo que el área del triángulo es

$$A = \frac{1}{2}bh = \frac{1}{2}(0.764 \text{ nm})\left(\frac{\sqrt{3}}{2}0.764 \text{ nm}\right) = 0.253 \text{ nm}^2$$

y la densidad planar es

$$\frac{2 \text{ átomos}}{0.253 \text{ nm}^2} = 7.91 \frac{\text{átomos}}{\text{nm}^2}.$$

PROBLEMA 3.9

A partir de la Tabla 3.2, enumérense las posiciones reticulares para **(a)** la red de Bravais cúbica centrada en el cuerpo, bcc, **(b)** la red tetragonal centrada en el cuerpo, y **(c)** la red ortorrómbica centrada en el cuerpo. (*Véase* el Ejemplo 3.8.)

PROBLEMA 3.10

Utilizando un dibujo, determínese qué posiciones reticulares son interceptadas por la dirección [111] en las celdas unidad de la Tabla 3.2 **(a)** cúbica centrada en el cuerpo, **(b)** tetragonal centrada en el cuerpo, y **(c)** ortorrómbica centrada en el cuerpo. (*Véase* el Ejemplo 3.9.)

PROBLEMA 3.11

Represéntense los 12 miembros de la familia $\langle 110 \rangle$ determinados en el Ejemplo 3.10. (Podría realizarse más de un dibujo.)

PROBLEMA 3.12

(a) Determínense las direcciones de la familia $\langle 100 \rangle$ en el sistema cúbico, y **(b)** dibújense los miembros de dicha familia. (*Véanse* el Ejemplo 3.10 y el Problema 3.11.)

PROBLEMA 3.13

Calcúlense los ángulos entre las direcciones del sistema cúbico **(a)** [100] y [110], y **(b)** [100] y [111]. (*Véase* el Ejemplo 3.11.)

PROBLEMA 3.14

Dibújese el plano $(3\bar{1}1)$ y los puntos de intersección con los ejes cristalográficos. (*Véanse* el Ejemplo 3.12 y la Figura 3.30.)

PROBLEMA 3.15

Dibújense los 12 miembros de la familia {110} determinada en el Ejemplo 3.13. (Para simplificar el trabajo, puede realizarse más de un dibujo.)

PROBLEMA 3.16

Calcúlese la densidad lineal de átomos a lo largo de la dirección [111] en **(a)** hierro bcc y **(b)** níquel fcc. (*Véase* el Ejemplo 3.14.)

PROBLEMA 3.17

Calcúlese la densidad planar de átomos en el plano (111) en **(a)** hierro bcc y **(b)** níquel fcc. (*Véase* el Ejemplo 3.15.)

PROBLEMA 3.18

Obténgase la densidad lineal de iones a lo largo de la dirección [111] para el CaO. (*Véase* el Ejemplo 3.16.)

PROBLEMA 3.19

Calcúlese la densidad planar de iones en el plano (111) para el CaO. (*Véase* el Ejemplo 3.17.)

PROBLEMA 3.20

Hállese la densidad lineal de átomos a lo largo de la dirección [111] para el germanio. (*Véase* el Ejemplo 3.18.)

PROBLEMA 3.21

Hállese la densidad planar de átomos en el plano (111) para el germanio. (*Véase* el Ejemplo 3.19.)

3.7. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En este capítulo se ha introducido una gran variedad de estructuras cristalinas. El capítulo se finalizará con una breve descripción de la **difracción de rayos X**, una potente herramienta experimental.

Existen muchas formas de utilizar la difracción de rayos X para identificar la estructura cristalina de los materiales. Puede emplearse para determinar la estructura de un nuevo material, o utilizar la estructura conocida de un material común como fuente de identificación química.

La **difracción** es el resultado de la dispersión de la radiación producida por una disposición regular de los centros de dispersión, cuyo espaciado es aproximamente igual a la longitud de onda de la radiación. Por ejemplo, una serie de estrías paralelas, espaciadas aproximadamente 1 μm, provocan la difracción de la luz visible (radiación electromagnética con una longitud de onda de aproximadamente 1 μm). Esta *red de difracción* hace que la luz se disperse con una fuerte intensidad

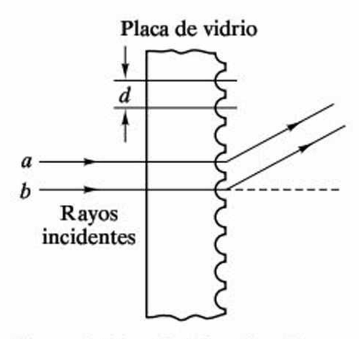


Figura 3.33. Red de difracción para la luz visible. Las estrías en la placa de vidrio actúan como centros de dispersión de luz. (De D. Halliday y R. Resnick, *Physics*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1962.)

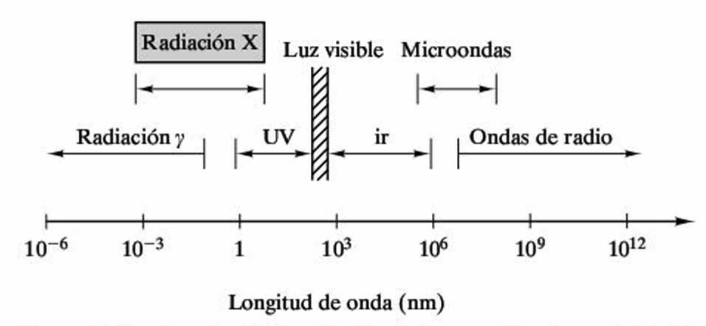


Figura 3.34. Espectro de la radiación electromagnética. La radiación X representa la zona con longitudes de onda en torno a 0,1 nm.

en unas pocas direcciones específicas (Figura 3.33). La dirección exacta de la dispersión que se observa es función del espaciado exacto entre las estrías de la red de difracción, en relación con la longitud de onda de la luz incidente. En el Apéndice 2 se muestra que los átomos e iones tienen un tamaño del orden de 0.1 nm, de forma que puede pensarse en las estructuras cristalinas como redes de difracción en una escala subnanométrica. Como se ve en la Figura 3.34, la zona del espectro electromagnético con una longitud de onda en ese rango es la **radiación X** (en comparación con los 1000 nm correspondientes a la longitud de onda de la luz visible). Como consecuencia, la radiación X es capaz de caracterizar la estructura cristalina.

Para los rayos X, los átomos constituyen centros de dispersión. El mecanismo de dispersión específico es la interacción de un fotón de la radiación electromagnética con un orbital electrónico del átomo. El cristal actúa como una red de difracción tridimensional. El apilamiento repetitivo de los planos cristalinos realiza la misma función que las estrías paralelas de la Figura 3.33. En la Figura 3.35 se muestra la condición para que haya difracción en una red cristalina sencilla. Para que tenga lugar la difracción, los haces de rayos X dispersados por planos adyacentes del cristal deben estar en fase. De otra forma, tiene lugar una interferencia destructiva de las ondas y no se observa prácticamente ninguna intensidad dispersada. Cuando se da la geometría precisa para que se produzca una interferencia constructiva (las ondas dispersadas están en fase), la diferencia de camino recorrido por haces de rayos X adyacentes debe ser un número entero (n) de longitudes de onda (λ). La relación que demuestra esta condición es la **ecuación de Bragg**[6]

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad \textbf{(3.5)}$$

[6] William Henry Bragg (1862-1942) y William Lawrence Bragg (1890-1971), físicos ingleses, formaron un destacado equipo padre-hijo. Fueron los primeros en demostrar las posibilidades de la Ecuación 3.5 empleando la difracción de rayos X para determinar las estructuras cristalinas de varios haluros alcalinos, como el NaCl. Desde este logro en 1912, se han catalogado las estructuras cristalinas de cerca de 80 000 materiales.

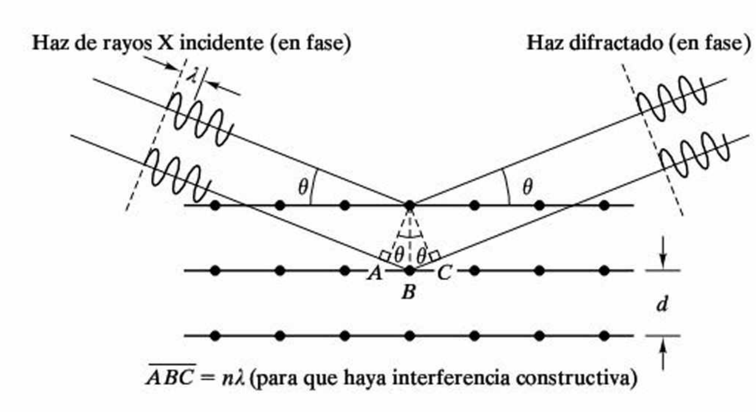


Figura 3.35. Geometría del proceso de difracción de la radiación X. La estructura cristalina es una red de difracción tridimensional. La ley de Bragg ($n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$) describe la condición de difracción.

donde d es el espaciado entre planos atómicos adyacentes y θ es el ángulo de dispersión tal como se define en la Figura 3.35. El ángulo θ se conoce generalmente cono **ángulo de Bragg**, y el ángulo 2θ como **ángulo de difracción**, ya que éste es el ángulo medido experimentalmente (Figura 3.36).

La magnitud del **espaciado interplanar** (d en la Ecuación 3.5) es una función directa de los índices de Miller del plano. En el caso del sistema cúbico la relación es bastante simple. El espaciado entre planos adyacentes es

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \tag{3.6}$$

donde a es el parámetro de la red (longitud del lado de la celda unidad). En el caso de que la celda unidad presente formas más complejas, la relación es más complicada. Para el *sistema hexagonal*,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + l^2(a^2/c^2)}}, \tag{3.7}$$

donde a y c son los parámetros de la red.

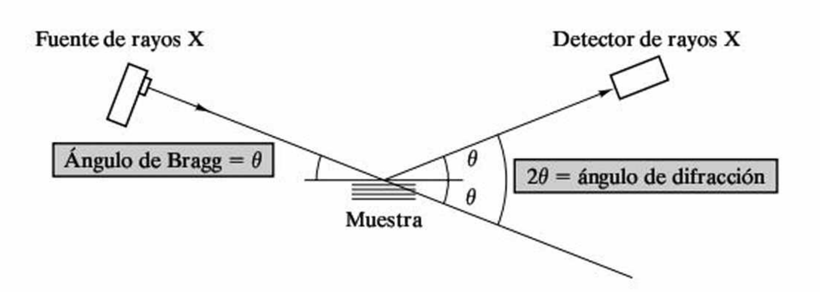


Figura 3.36. Relación entre el ángulo de Bragg (θ) y el ángulo de difracción medido experimentalmente (2θ).

Tabla 3.4. Reglas de reflexión de la difracción de rayos X en las estructuras metálicas comunes.

Estructura cristalina	La difracción no tiene lugar cuando	Existe difracción cuando
Cúbica centrada en el cuerpo (bcc)	$h + k + l =$ número impar	$h + k + l =$ número par
Cúbica centrada en las caras (fcc)	h, k, l, de distinta paridad (no todos pares o no todos impares)	h, k, l, todos pares o todos impares
Hexagonal compacta (hcp)	$(h + 2k) = 3n$, l impar (n es un entero)	Cualquier otro caso

La **ley de Bragg** (Ecuación 3.5) es una condición necesaria pero no suficiente para que se produzca difracción. Define la condición de difracción para **celdas unidad primitivas**, esto es, aquellas redes de Bravais con puntos reticulares sólo en los vértices de la celda unidad, como la cúbica simple y la tetragonal simple. Las estructuras cristalinas con **celdas unidad no primitivas** tienen átomos en puntos reticulares adicionales situados a lo largo de las aristas, en las caras o en el interior de la celda unidad. Los centros de dispersión adicionales pueden provocar difracción fuera de fase para ciertos ángulos de Bragg. El resultado es que parte de la difracción que predice la Ecuación 3.5 no tiene lugar. En la Tabla 3.4 se muestra un ejemplo de este efecto, y se dan las **reglas de reflexión** para las estructuras metálicas comunes. En la tabla pueden verse los índices de Miller que no producen difracción como predice la ley de Bragg. Debería tenerse en mente que el término *reflexión* aquí es un término casual, puesto que lo que se está describiendo es la difracción, y no una verdadera reflexión.

En la Figura 3.37 se representa un diagrama de Laue para un cristal de MgO. Cada punto luminoso en la película es una solución a la ley de Bragg y representa la difracción de un haz de rayos X (con una cierta longitud de onda, λ) por un plano cristalino (hkl) orientado a un cierto ángulo θ. Al analizar un monocristal, con el fin de proporcionar condiciones de difracción en un gran número de orientaciones de planos cristalinos, se utiliza radiación X con un amplio rango de longitudes de onda. El experimento se realiza en una **cámara de Laue**[7] como la de la

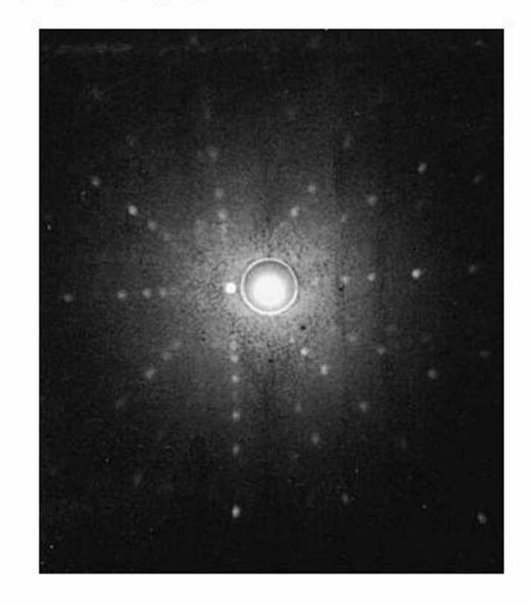
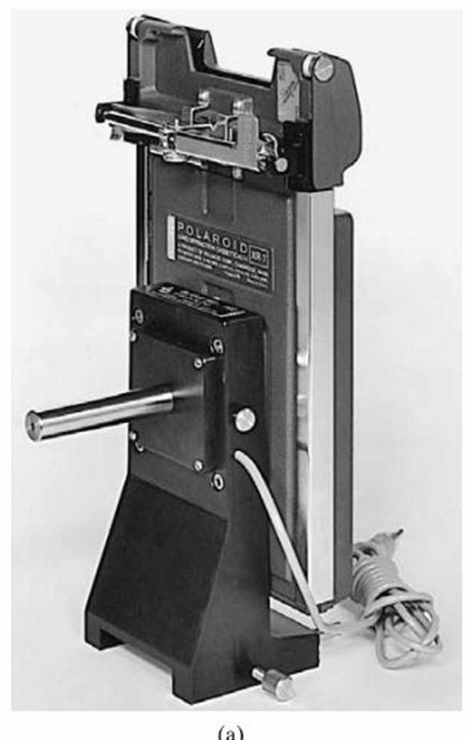
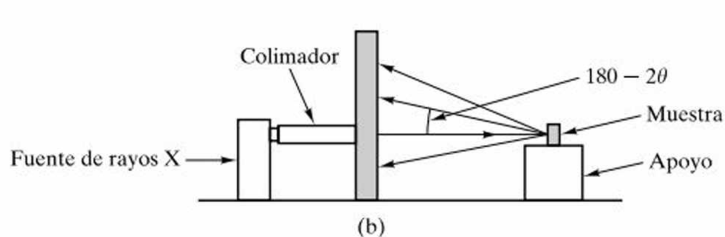


Figura 3.37. Diagrama de Laue en un monocristal de MgO (con la estructura del NaCl de la Figura 3.9). Cada punto luminoso en la película representa la difracción del haz de rayos X por un plano cristalino (*hkl*).

[7] Max von Laue (1879-1960), físico alemán, sugirió correctamente que los átomos en un cristal se comportarían como una red de difracción para los rayos X. En 1912 verificó este hecho experimentalmente utilizando un monocristal de sulfato de cobre, estableciendo la base para las primeras determinaciones estructurales de los Bragg.





(a) (b)

Figura 3.38. (a) Cámara de difracción para monocristales (o cámara de Laue). (Cortesía de Blake Industries, Inc.)
(b) Esquema del experimento.

Figura 3.38. Este método se utiliza en la industria electrónica para determinar la orientación de monocristales, de manera que puedan cortarse por los planos cristalinos que se deseen.

En la Figura 3.39 se puede ver un espectro de difracción de una muestra de polvos de aluminio. Cada pico representa una solución a la ley de Bragg. Como el polvo está constituido por muchos granos cristalinos de pequeño tamaño orientados aleatoriamente, se emplea una radiación con una única longitud de onda, con

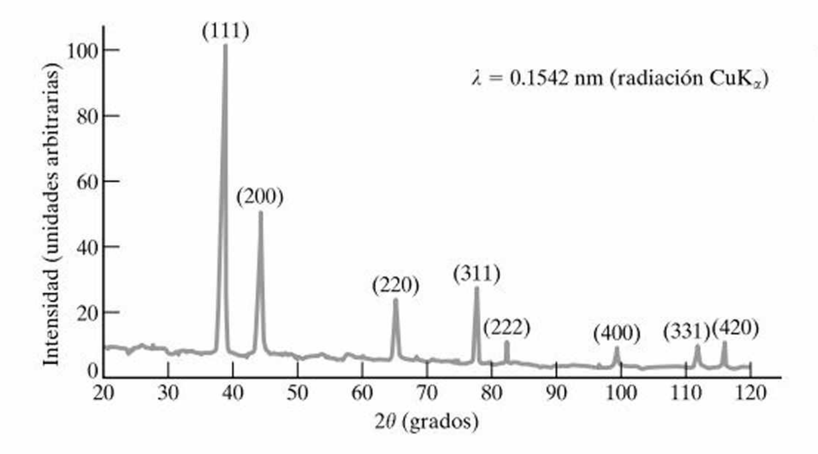
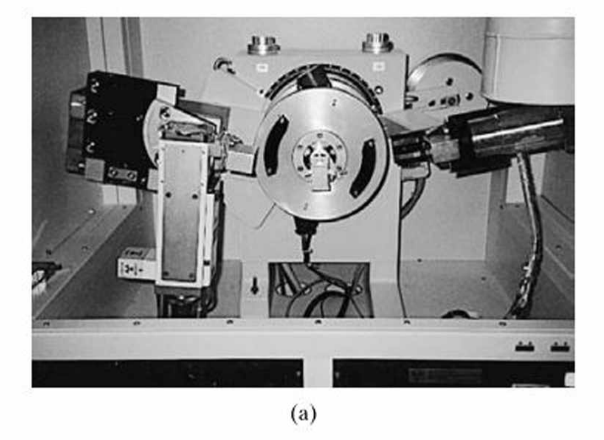
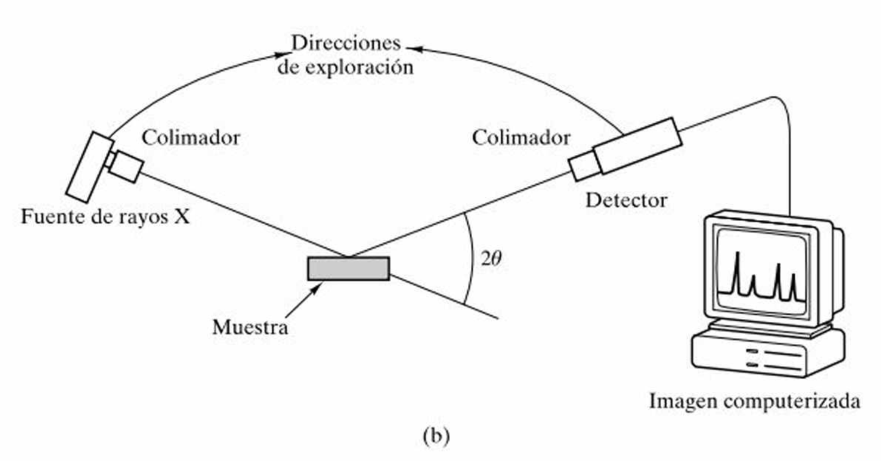


Figura 3.39. Espectro de difracción del polvo de aluminio. Cada pico (en el gráfico de intensidad de la radiación X frente al ángulo de difracción 2θ) representa la difracción del haz de rayos X por un conjunto de planos cristalinos paralelos (*hkl*) en varias partículas de polvo.



(a)



(b)

Figura 3.40. (a) Difractómetro de rayos X. (Cortesía de Scintag, Inc.) (b) Esquema del experimento.

el fin de que los picos de difracción que aparecen en el espectro sean pocos y manejables. El experimento se realiza en un **difractómetro** (Figura 3.40), un sistema de barrido electromecánico. La intensidad del haz difractado es monitorizada electrónicamente mediante un detector de barrido de radiación, de actuación mecánica. Los *diagramas de polvo*, como el de la Figura 3.39, son utilizados por los ingenieros de manera rutinaria para compararlos con una gran cantidad de espectros de difracción conocidos[8]. La comparación de los diagramas de difracción experimentales como el de la Figura 3.39 con la base de datos de diagramas conocidos puede hacerse en pocos segundos con un programa informático de búsqueda adecuado, ya incorporado en los difractómetros modernos como el de la Figura 3.40. El hecho de que para cada estructura cristalina el espectro de difracción sea único proporciona una herramienta muy poderosa para la identificación química de materiales pulverizados y policristalinos. (La estructura típica policristalina se presentó en la Figura 1.20 y se verá con detalle en la Sección 4.4.)

El procedimiento estandarizado para analizar los patrones de difracción de polvo en muestras policristalinas supone sustituir $n = 1$ en la Ecuación 3.5. Esto se

[8] *Archivos de difracción de polvos*, cerca de 80 000 espectros de difracción catalogados por el International Centre for Diffraction Data (ICDD), Newtown Square, PA.

justifica por el hecho de que la difracción de orden n de cualquier plano (hkl) ocurre a un ángulo idéntico al de la difracción de primer orden del plano $(nh\ nk\ nl)$ [que es, por otra parte, paralelo al (hkl)]. En consecuencia, puede utilizarse una versión simplificada de la ley de Bragg para difracción de polvos:

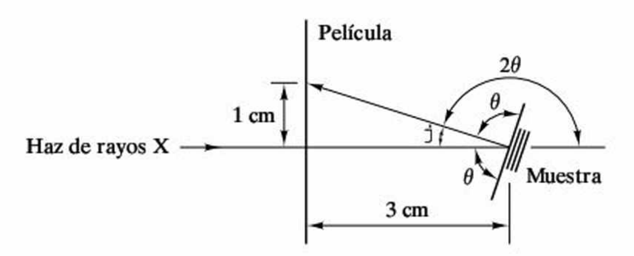
$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta. \tag{3.8}$$

EJEMPLO 3.20

(a) Con una cámara de Laue se ha obtenido un punto de difracción (111) a partir de un monocristal de MgO. El punto aparece a 1 cm del centro de la película. Calcúlese el ángulo de difracción (2θ) y el ángulo de Bragg (θ). Supóngase que la muestra está situada a 3 cm de la película. **(b)** Calcúlese la longitud de onda (λ) de la radiación X que produciría una difracción de primero, segundo y tercer orden (es decir, $n = 1$, 2 y 3).

SOLUCIÓN

(a) La geometría es



De la inspección de la figura se obtiene,

$$\varphi = \operatorname{arctg}\left(\frac{1 \text{ cm}}{3 \text{ cm}}\right) = 18.4^\circ$$

y

$$2\theta = 180^\circ - \varphi = 180^\circ - 18.4^\circ = 161.6^\circ$$

o

$$\theta = 80.8^\circ.$$

(b) Para obtener λ es preciso recurrir a la ley de Bragg (Ecuación 3.5),

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

o

$$\lambda = \frac{2d}{n} \operatorname{sen} \theta.$$

Para obtener d puede utilizarse la Ecuación 3.6 y el valor de a calculado en el Ejemplo 3.3:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{0.420 \text{ nm}}{\sqrt{1 + 1 + 1}} = \frac{0.420 \text{ nm}}{\sqrt{3}} = 0.242 \text{ nm}.$$

Sustituyendo para obtener λ para $n = 1$, resulta lo siguiente:

Para $n = 1$,

$$\lambda_{n=1} = 2(0.242 \text{ nm}) \operatorname{sen} 80.8^\circ = 0.479 \text{ nm}.$$

Para $n = 2$,

$$\lambda_{n=2} = \frac{(20.242 \text{ nm}) \operatorname{sen} 80.8^\circ}{2} = 0.239 \text{ nm}.$$

Para $n = 3$,

$$\lambda_{n=3} = \frac{2(0.242 \text{ nm}) \operatorname{sen} 80.8^\circ}{3} = 0.160 \text{ nm}.$$

EJEMPLO 3.21

Empleando la ley de Bragg, calcúlense los ángulos de difracción (2θ) para los tres primeros picos del espectro de difracción de polvos de aluminio de la Figura 3.39.

SOLUCIÓN

La Figura 3.39 indica que los tres primeros picos (y, por tanto, los tres menores ángulos) se producen para (111), (200) y (220). Del Ejemplo 3.14b se sabe que $a = 0.404$ nm. Por tanto, la Ecuación 3.6 proporciona

$$d_{111} = \frac{0.404 \text{ nm}}{\sqrt{1+1+1}} = \frac{0.404 \text{ nm}}{\sqrt{3}} = 0.234 \text{ nm},$$

$$d_{200} = \frac{0.404 \text{ nm}}{\sqrt{2^2+0+0}} = \frac{0.404 \text{ nm}}{2} = 0.202 \text{ nm},$$

$$d_{220} = \frac{0.404 \text{ nm}}{\sqrt{2^2+2^2+0}} = \frac{0.404 \text{ nm}}{\sqrt{8}} = 0.143 \text{ nm}.$$

Viendo que en la Figura 3.39 se indica que $\lambda = 0.1542$ nm, en la Ecuación 3.8 se tiene

$$\theta = \operatorname{arcsen} \frac{\lambda}{2d}$$

o

$$\theta_{111} = \operatorname{arcsen} \frac{0.1542 \text{ nm}}{2 \times 0.234 \text{ nm}} = 19.2^\circ \quad \text{o} \quad (2\theta)_{111} = 38.5^\circ,$$

$$\theta_{200} = \operatorname{arcsen} \frac{0.1542 \text{ nm}}{2 \times 0.202 \text{ nm}} = 22.4^\circ \quad \text{o} \quad (2\theta)_{200} = 44.9^\circ \quad \text{y}$$

$$\theta_{220} = \operatorname{arcsen} \frac{0.1542 \text{ nm}}{2 \times 0.143 \text{ nm}} = 32.6^\circ \quad \text{o} \quad (2\theta)_{220} = 65.3^\circ.$$

PROBLEMA 3.22

En el Ejemplo 3.20 se caracterizó la geometría para la difracción de planos (111) en el MgO. Suponiendo que el cristal está ligeramente inclinado de manera que el punto de difracción (111) se desplaza a una posición a 5 cm del centro de la película, ¿qué longitud de onda (λ) produciría una difracción de primer orden en este caso?

PROBLEMA 3.23

En el Ejemplo 3.21 se calcularon los ángulos de difracción para los tres primeros picos de la Figura 3.39. Calcúlense los ángulos de difracción del resto de los picos en la Figura 3.39.

RESUMEN

La mayoría de los materiales utilizados por los ingenieros son de naturaleza cristalina; es decir, su estructura a escala atómica es regular y repetitiva. Esta regularidad permite definir la estructura en función de una unidad estructural fundamental, la celda unidad. Existen siete sistemas cristalinos, que corresponden a las formas posibles de la celda unidad. Basadas en estos sistemas cristalinos, hay 14 redes de Bravais, que representan las posibles disposiciones de los puntos en el espacio tridimensional. Esas redes son los «esqueletos» en los que se basa la mayor parte de las estructuras atómicas cristalinas.

En los metales comunes se han observado tres estructuras cristalinas primarias: la cúbica centrada en el cuerpo (bcc), la cúbica centrada en las caras (fcc) y la hexagonal compacta (hcp). Son estructuras relativamente sencillas, donde las formas fcc y hcp representan la eficiencia óptima en el empaquetamiento de esferas de igual tamaño (esto es, átomos metálicos). Las estructuras fcc y hcp se diferencian únicamente en la secuencia de apilamiento de los planos atómicos compactos.

Los compuestos cerámicos, químicamente más complejos que los metales, presentan una amplia variedad de estructuras cristalinas. Algunas, como la estructura del NaCl, son similares a las estructuras metálicas más sencillas, compartiendo la misma red de Bravais, pero con más de un ion asociado a cada punto reticular. La sílice, SiO_2, y los silicatos presentan una gran variedad de ordenamientos relativamente complicados de tetraedros de sílice (SiO_4^{4-}). En este capítulo se han mostrado varias estructuras cerámicas representativas, incluyendo algunas cerámicas electrónicas y magnéticas importantes.

Los polímeros se caracterizan por ser estructuras poliméricas de cadena larga. La forma tan elaborada en que esas cadenas deben doblarse para obtener un modelo repetitivo da lugar a dos efectos: (1) la estructura cristalina resultante es relativamente compleja y (2) la mayoría de los polímeros comerciales son sólo parcialmente cristalinos. En el texto se han ilustrado las estructuras de la celda unidad del polietileno y del nylon 66.

Los monocristales de alta calidad son una parte importante de la tecnología de *semiconductores*, que es posible, en gran manera, porque la mayoría de los semiconductores pueden obtenerse con unas pocas estructuras cristalinas relativamente

sencillas. Los semiconductores elementales, como el silicio, poseen la estructura cúbica del diamante, una modificación de la red de Bravais fcc con dos átomos asociados a cada punto reticular. Se ha visto que hay muchos compuestos semiconductores fuertemente relacionados con la estructura de la blenda (ZnS), en la que se mantienen las posiciones atómicas de la estructura cúbica del diamante, pero en ella se sitúan alternativamente iones Zn^{2+} y S^{2-} en dichas posiciones. Algunos compuestos semiconductores poseen la estructura de la wurtzita (ZnS), energéticamente similar a la blenda, pero ligeramente más compleja.

Existen métodos estandarizados para describir la geometría de las estructuras cristalinas. Estos métodos proporcionan una notación eficiente y sistemática para las posiciones, direcciones y planos de la red.

La difracción de rayos X es la herramienta experimental estándar para analizar estructuras cristalinas. La disposición regular de los átomos en los cristales actúa como una red de difracción subnanométrica para la *radiación X* (con longitudes de onda subnanométricas). El uso de la ley de Bragg junto con las reglas de reflexión permiten medir con precisión los espaciados interplanares en las estructuras cristalinas. El método permite analizar materiales tanto monocristalinos como policristalinos (o pulverizados).

TÉRMINOS CLAVE

Generales

celda unidad
compuestos II-VI
compuestos III-V
constante de la red
densidad lineal
densidad planar
dirección de la red
factor de empaquetamiento atómico (APF)
factor de empaquetamiento iónico
familia de direcciones
familia de planos
índices de Miller
índices de Miller-Bravais
parámetro de la red
plano de la red
posición de la red
posición octaédrica
posición tetraédrica
punto de red
punto reticular
red cristalina (de Bravais)
sistema cristalino
traslación de la red

Estructuras

blenda
buckminsterfullereno
buckyball
buckytube
caolín
cloruro de cesio
cloruro de sodio
corindón
cristobalita
cúbico
cúbico del diamante
cúbico centrado en las caras
cúbico centrado en el cuerpo
empaquetamiento cúbico compacto
espinela
espinela inversa
fluorita
fullereno
hexagonal
hexagonal compacto
nylon 66
perovskita
polietileno
sílice
wurtzita

Difracción

ángulo de Bragg
ángulo de difracción
cámara de Laue
celda unidad no primitiva
celda unidad primitiva
difracción de rayos X
difractómetro
ecuación de Bragg
espaciado interplanar
geometría de difracción
ley de Bragg
radiación X
reglas de reflexión

REFERENCIAS

Accelrys, Inc., San Diego, Ca. Estructuras cristalinas generadas por ordenador de una gran cantidad de materiales, disponible en CD-ROM para estaciones de trabajo gráfico. Se reedita anualmente.

Barret, C. S. y **T. B. Massalski,** *Structure of Metals*, 3rd revised ed., Pergamon Press, New York, 1980. Este texto incluye una parte dedicada a técnicas de difracción de rayos X.

Chiang, Y., D. P. Birnie III y **W. D. Kingery,** *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1997.

Cullity, B. D. y **S. R. Stock,** *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2001. Se trata de una revisión reciente de un texto clásico, con un estudio especialmente claro sobre los principios y aplicaciones de la difracción de rayos X.

Williams, D. J., *Polymer Science and Engineering*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1971.

Wyckoff, R. W. G., ed., *Crystal Structures*, 2nd ed., Vols. 1-5 y Vol. 6, Partes 1 y 2, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963-1971. Colección enciclopédica de datos sobre estructuras cristalinas.

PROBLEMAS

Sección 3.1 • Siete sistemas y catorce redes

3.1. ¿Por qué el hexágono simple no es una red espacial de puntos bidimensional?

3.2. ¿Cuál sería la red espacial de puntos bidimensional equivalente al hexágono centrado?

3.3. ¿Por qué no aparece la red cúbica centrada en las bases en la Tabla 3.2? (Utilícese un esquema para responder.)

•**3.4.** **(a)** ¿Qué red espacial de puntos bidimensional corresponde a la cerámica cristalina de la Figura 1.8a? **(b)** Represéntese la celda unidad.

3.5. ¿En qué condiciones se reduce el sistema triclínico al sistema hexagonal?

3.6. ¿En qué condiciones se reduce el sistema monoclínico al sistema ortorrómbico?

Sección 3.2 • Estructuras metálicas

3.7. Calcúlese la densidad del Mg, sabiendo que se trata de un metal hcp. (*Véase* el Problema 3.11 para el cociente c/a ideal.)

3.8. Calcúlese el factor de empaquetamiento atómico (APF) para la estructura de un metal bcc. El valor final debe ser 0.68.

3.9. Obténgase el factor de empaquetamiento atómico (APF) para la estructura de un metal fcc. El valor obtenido debe ser 0.74.

3.10. Determínese el factor de empaquetamiento atómico (APF) para la estructura de un metal hcp. El valor obtenido debe ser 0.74.

3.11. **(a)** Demuéstrese que el cociente c/a (altura de la celda unidad dividida por la longitud del lado) es 1.633 para la estructura hcp ideal. **(b)** Coméntese el hecho de que las estructuras hcp reales tengan valores de c/a que varían entre 1.58 (para el Be) y 1.89 (para el Cd).

Sección 3.3 • Estructuras cerámicas

3.12. Calcúlese el factor de empaquetamiento iónico del UO_2, que posee la estructura del CaF_2 (Figura 3.10).

3.13. En la Sección 3.3 se dio crédito a la estructura abierta del CaF_2 por la capacidad del UO_2 para absorber átomos de gas He y, por tanto, resistir el hinchamiento o abombamiento. Confírmese que el átomo de He (con un diámetro ≈ 0.2 nm) puede fijarse en el centro de la celda unidad del UO_2 (*véase* la Figura 3.10 para la estructura del CaF_2).

3.14. Calcúlese el factor de empaquetamiento iónico del $CaTiO_3$ (Figura 3.14).

3.15. Demuéstrese que la celda unidad de la Figura 3.16 corresponde a la fórmula química $2(OH)_4Al_2Si_2O_5$.

3.16. Determínese la densidad del UO_2.

3.17. Determínese la densidad del $CaTiO_3$.

•**3.18.** **(a)** Dedúzcase una relación general entre el factor de empaquetamiento iónico de la estructura del tipo

NaCl y el cociente (r/R). **(b)** ¿En qué intervalo de r/R es razonable esta relación?

• 3.19. Calcúlese el factor de empaquetamiento iónico para la cristobalita (Figura 3.11).

• 3.20. Calcúlese el factor de empaquetamiento iónico para el corindón (Figura 3.13).

Sección 3.4 • Estructuras poliméricas

3.21. Calcúlese la energía de reacción involucrada en la formación de una celda unidad de polietileno.

3.22. ¿Cuántas celdas unidad hay contenidas en una plaqueta de polietileno de 10 nm de espesor (Figura 3.21)?

3.23. Calcúlese el factor de empaquetamiento atómico para el polietileno.

Sección 3.5 • Estructuras semiconductoras

3.24. Obténgase el factor de empaquetamiento iónico para la estructura de la blenda (Figura 3.24).

3.25. Determínese la densidad de la blenda, utilizando los datos de los Apéndices 1 y 2.

• 3.26. **(a)** Obténgase una relación general entre el factor de empaquetamiento iónico de la blenda y el cociente (r/R). **(b)** ¿Cuál es la limitación principal en el cálculo del IPF para estos semiconductores compuestos?

• 3.27. Calcúlese la densidad de la wurtzita, empleando los datos de los Apéndices 1 y 2.

Sección 3.6 • Posiciones, direcciones y planos de la red

3.28. **(a)** Represéntense, en una celda unidad cúbica, las direcciones de la red [111] y [112]. **(b)** Mediante cálculos trigonométricos, determínese el ángulo entre esas dos direcciones. **(c)** Utilícese la Ecuación 3.3 para determinar el ángulo entre esas dos direcciones.

3.29. Enumérense las posiciones de los puntos reticulares correspondientes a los vértices de la celda unidad para **(a)** la red ortorrómbica centrada en las bases y **(b)** la red triclínica.

3.30. **(a)** Represéntense, en una celda unidad cúbica, las direcciones [100] y [210]. **(b)** Mediante cálculos trigonométricos, calcúlese el ángulo formado por esas dos direcciones. **(c)** Empléese la Ecuación 3.3 para determinar ese ángulo.

3.31. Enumérense las posiciones de los puntos reticulares correspondientes al centro de las caras y al centro de la celdilla para **(a)** la red ortorrómbica centrada en el cuerpo y **(b)** la red monoclínica centrada en las bases.

• 3.32. ¿Qué poliedro se forma «uniendo los puntos» entre un átomo de un vértice de una red fcc y los tres átomos más próximos situados en el centro de las caras? Ilústrese la respuesta con un esquema.

• 3.33. Repítase el Problema 3.32 considerando las seis posiciones del centro de cada una de las caras de la celda unidad cúbica fcc.

3.34. ¿Qué dirección $[hkl]$ une las posiciones adyacentes centradas en las caras $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ y $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$? Justifíquese la respuesta con un dibujo.

3.35. Una regla práctica para el sistema cúbico es que una cierta dirección $[hkl]$ es perpendicular al plano (hkl). Empleando esta regla y la Ecuación 3.3, determínese qué miembros de la familia de direcciones $\langle 110 \rangle$ están contenidas en el plano (111). (*Sugerencia:* El producto escalar de dos vectores perpendiculares es cero.)

3.36. ¿Qué miembros de la familia de direcciones $\langle 111 \rangle$ están contenidos en el plano (110)? (*Véanse* los comentarios del problema 3.35.)

3.37. Repítase el Problema 3.35 para el plano $(\bar{1}11)$.

3.38. Repítase el Problema 3.35 para el plano $(11\bar{1})$.

3.39. Repítase el Problema 3.36 para el plano (101).

3.40. Repítase el Problema 3.36 para el plano $(10\bar{1})$.

3.41. Repítase el Problema 3.36 para el plano $(\bar{1}01)$.

3.42. Represéntense los planos basales de la celda unidad hexagonal que poseen unos índices de Miller Bravais (0001) (*véase* la Figura 3.31).

3.43. Enumérense los miembros de la familia de planos prismáticos de la celda unidad hexagonal $\{01\bar{1}0\}$ (*véase* la Figura 3.31).

3.44. El sistema de notación de cuatro dígitos (índices de Miller-Bravais) introducido para denominar los planos en el sistema hexagonal también puede utilizarse para

describir direcciones cristalinas. En la celda unidad hexagonal, dibújense **(a)** la dirección [0001] y **(b)** la dirección $[11\bar{2}0]$.

3.45. La familia de direcciones descrita en el Problema 3.12 del texto contiene seis miembros. El tamaño de esta familia se verá reducido en el caso de que la celda unidad no sea cúbica. Enumérense los miembros de la familia $\langle 100 \rangle$ para **(a)** el sistema tetragonal y **(b)** el sistema ortorómbico.

3.46. El comentario del Problema 3.45 acerca de las familias de direcciones es también aplicable a las familias de planos. En la Figura 3.32 se presentan los seis miembros de la familia de planos {100} para el sistema cúbico. Indíquense los miembros de la familia {100} para **(a)** el sistema tetragonal y **(b)** el sistema ortorrómbico.

3.47. **(a)** Enumérense los tres primeros puntos reticulares (incluyendo el punto 000), contenidos en la dirección [112] de la red fcc. **(b)** Justifíquese la respuesta del apartado (a) con un dibujo.

3.48. Repítase el Problema 3.47 para la red bcc.

3.49. Repítase el Problema 3.47 para la red tetragonal centrada en el cuerpo.

3.50. Repítase el Problema 3.47 para la red ortorrómbica centrada en las bases.

3.51. En el sistema cúbico, ¿qué dirección de la familia $\langle 110 \rangle$ representa la línea de intersección entre los planos (111) y $(11\bar{1})$? (Obsérvese el comentario del Problema 3.35.)

3.52. Dibújense las direcciones y la intersección de los dos planos descritos en el Problema 3.51.

3.53. Dibújense los miembros de la familia de planos {100} en el sistema triclínico.

• 3.54. En la Figura 3.39 se muestran los ocho primeros planos que proporcionan picos de difracción de rayos X para el aluminio. Represéntese cada plano y sus intersecciones relativas a una celda unidad cúbica. (Para evitar confusión, realícese un dibujo diferente para cada plano.)

• 3.55. **(a)** Enumérese la familia de direcciones $\langle 112 \rangle$ del sistema cúbico. **(b)** Dibújese dicha familia. (Preferiblemente, se realizará más de un dibujo.)

3.56. En las Figuras 3.4b y 3.5b se ven los átomos completos y los átomos fraccionados que forman una celda unidad. Una convención alternativa es describir la celda unidad en términos de «puntos equivalentes». Por ejemplo, los dos átomos de la celda unidad bcc pueden considerarse como un solo átomo en el vértice 000 y un átomo centrado en el cubo, en la posición $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. El átomo del vértice es equivalente a los ocho $\frac{1}{8}$ de átomos que se ven en la Figura 3.4b. De manera similar, identifíquense los cuatro átomos asociados con los puntos equivalentes en la estructura fcc.

3.57. Identifíquense los átomos asociados con los puntos equivalentes en la estructura hcp. (*Véase* el Problema 3.56.)

3.58. Repítase el Problema 3.57 para una red ortorrómbica centrada en el cuerpo.

3.59. Repítase el Problema 3.57 para una red ortorrómbica centrada en las bases.

3.60. Dibújese la dirección $[1\bar{1}0]$ en el plano (111) relativa a una celda unidad fcc. Inclúyanse todas las posiciones de los centros de los átomos dentro del plano de interés.

3.61. Dibújese la dirección $[1\bar{1}1]$ en el plano (110) relativa a una celda unidad bcc. Inclúyanse todas las posiciones de los centros de los átomos dentro del plano de interés.

3.62. Dibújese la dirección $[11\bar{2}0]$ en el plano (0001) relativa a una celda unidad hcp. Inclúyanse todas las posiciones de los centros de los átomos dentro del plano de interés.

• 3.63. La posición $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ en la estructura fcc es un «hueco tetraédrico», un intersticio con coordinación atómica cuatro. La posición $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ es un «hueco octaédrico», un intersticio con coordinación atómica seis. ¿Cuántos huecos tetraédricos y cuántos octaédricos existen en una celda unitaria fcc? Justifíquese la respuesta con un dibujo.

• 3.64. En la Figura 3.39 se muestran los ocho primeros planos que proporcionan picos de difracción de rayos X para el aluminio. Dibújese cada plano, contenido en la celda unitaria fcc (Figura 3.5a), y señálense las posiciones atómicas dentro de los planos. (*Véase* el Problema 3.54 y realícese un dibujo separado para cada plano.)

3.65. Determínese la densidad lineal de iones a lo largo de la dirección [111] en el UO_2, que posee la estructura del CaF_2 (Figura 3.10).

3.66. Calcúlese la densidad lineal de iones a lo largo de la dirección [111] en el $CaTiO_3$ (Figura 3.14).

3.67. Identifíquense los iones asociados con los puntos equivalentes en la estructura del NaCl. (Téngase en cuenta el Problema 3.56.)

3.68. Identifíquense los iones asociados con los puntos equivalentes en la estructura del $CaTiO_3$. (Téngase en cuenta el Problema 3.56.)

3.69. Calcúlese la densidad planar de iones en el plano (111) del $CaTiO_3$.

• 3.70. Represéntense las posiciones de los iones en el plano (111) en la celda unidad de la cristobalita (Figura 3.11).

• 3.71. Represéntense las posiciones de los iones en el plano (101) en la celda unidad de la cristobalita (Figura 3.11).

3.72. Calcúlese la densidad lineal de iones a lo largo de la dirección [111] en la blenda (Figura 3.24).

3.73. Calcúlese la densidad planar de iones a lo largo del plano (111) en la blenda (Figura 3.24).

3.74. Identifíquense los iones asociados con los puntos equivalentes en la estructura cúbica del diamante. (*Véase* el Problema 3.56.)

3.75. Identifíquense los iones asociados con los puntos equivalentes en la estructura de la blenda. (*Véase* el Problema 3.56.)

3.76. Identifíquense los iones asociados con los puntos equivalentes en la estructura de la wurtzita. (*Véase* el Problema 3.56.)

• 3.77. Calcúlese el factor de empaquetamiento iónico para la estructura de la wurtzita (Figura 3.25).

Sección 3.7 • Difracción de rayos X

3.78. Los picos de difracción señalados en la Figura 3.39 corresponden a las reglas de reflexión para un metal fcc (h, k, l todos pares o todos impares, como se muestra en la Tabla 3.4). ¿Cuáles serían los índices (hkl) para los picos de los tres ángulos de difracción más pequeños de un metal bcc?

3.79. Empleando el resultado del Problema 3.78, calcúlense los ángulos de difracción (2θ) para los tres primeros picos en el diagrama de difracción del polvo de Fe-α utilizando la radiación K_α del Cu ($\lambda = 0.1542$ nm).

3.80. Repítase el Problema 3.79 empleando la radiación K_α del Cr ($\lambda = 0.2291$ nm).

3.81. Repítase el Problema 3.78 para los tres siguientes picos de los ángulos de difracción más bajos en un metal bcc.

3.82. Repítase el Problema 3.79 para los tres siguientes picos de los ángulos de difracción más bajos del polvo de Fe-α utilizando la radiación K_α del Cu.

3.83. Suponiendo que las alturas relativas de los picos fueran las mismas para determinados planos (hkl), dibújese un espectro de difracción semejante al de la Figura 3.39 para el polvo de cobre utilizando la radiación K_α del Cu. Cúbrase el intervalo $20° < 2\theta < 90°$.

3.84. Repítase el Problema 3.83 para el polvo de plomo.

• 3.85. ¿Cuáles serían los índices (hkl) para los picos de los tres menores ángulos de difracción en un metal hcp?

• 3.86. Empleando el resultado del Problema 3.85, calcúlense los ángulos de difracción (2θ) para los tres primeros picos en el diagrama de difracción del polvo de magnesio empleando la radiación K_α del Cu ($\lambda = 0.1542$ nm). Nótese que el cociente r/a para el Mg es 1.62.

• 3.87. Repítase el Problema 3.86 empleando la radiación K_α del Cr ($\lambda = 0.2291$ nm).

3.88. Calcúlense las posiciones de los seis primeros picos de difracción para el polvo de MgO utilizando la radiación K_α del Cu. (Esta estructura cerámica está basada en la red fcc y comparte las mismas reglas de reflexión de los metales fcc.)

3.89. Repítase el Problema 3.88 para la radiación K_α del Cr ($\lambda = 0.2291$ nm).

• 3.90. Los tres primeros picos de difracción de un polvo metálico son $2\theta = 44.4°$, $64.6°$ y $81.7°$ utilizando la radiación K_α del Cu. ¿Se trata de un metal bcc o fcc?

• 3.91. Concretamente, ¿el polvo metálico del Problema 3.90 corresponde a Cr, Ni, Ag o W?

3.92. ¿Cuáles serían las posiciones de los tres primeros picos de difracción en el Problema 3.90 utilizando la radiación K_α del Cr ($\lambda = 0.2291$ nm)?

3.93. La longitud de onda dada para la radiación K_α del Cu ($\lambda = 0.1542$ nm) es en realidad una media entre dos picos muy próximos entre sí ($CuK_{\alpha 1}$ y $CuK_{\alpha 2}$). Filtrando cuidadosamente la radiación de un tubo de rayos X con una muestra de cobre, puede realizarse difracción con una longitud de onda más precisa ($CuK_{\alpha 1} = 0.15406$ nm). Repítase el Problema 3.21 del texto empleando esta radiación más precisa.

3.94. Calcúlese el cambio porcentual en el ángulo de difracción (2θ) para cada pico en el problema 3.93 que se obtiene empleando la radiación más precisa del $CuK_{\alpha 1}$.

3.95. Como sucede con la radiación de cobre del Problema 3.93, la radiación K_α del Cr ($\lambda = 0.2291$ nm) es en realidad una media entre dos picos muy próximos entre sí ($CrK_{\alpha 1}$ y $CrK_{\alpha 2}$). Repítase el Problema 3.80 utilizando $CrK_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0.22897$ nm).

3.96. Calcúlese el cambio porcentual en el ángulo de difracción (2θ) para cada pico en el problema 3.95 que se obtiene empleando la radiación más precisa del $CrK_{\alpha 1}$.

Defectos cristalinos y estructura no cristalina: imperfección



4.1. La solución sólida: imperfección química
4.2. Defectos puntuales: imperfecciones de dimensión cero
4.3. Defectos lineales o dislocaciones: imperfecciones unidimensionales
4.4. Defectos de superficie: imperfecciones bidimensionales
4.5. Sólidos no cristalinos: imperfecciones tridimensionales
4.6. Microscopía

En el Capítulo 3 se vieron una gran variedad de estructuras a escala atómica, típicas de importantes materiales para ingeniería. La principal limitación del Capítulo 3 es que sólo trata las estructuras cristalinas perfectamente repetitivas. Como es sabido desde mucho antes de este primer curso de materiales para ingeniería, nada en nuestro mundo es tan perfecto. No existen materiales cristalinos en los que no haya al menos algunos defectos estructurales. En este capítulo se tratará de analizar sistemáticamente estas imperfecciones.

La primera consideración es que no puede obtenerse ningún material sin un cierto grado de impurezas químicas. Los átomos o iones de impurezas en la *solución sólida* resultante alteran la regularidad estructural del material idealmente puro.

Con independencia de las impurezas, existen numerosos defectos estructurales que representan una pérdida de perfección cristalina. El tipo de defecto más simple es el *defecto puntual*, como por ejemplo la ausencia de un átomo en una posición determinada (vacante). Este tipo de defecto es el resultado inevitable de la vibración térmica normal de los átomos en cualquier sólido a una temperatura superior al cero absoluto. Los defectos lineales, o *dislocaciones*, desempeñan un papel fundamental y complejo en la estructura cristalina. Los *defectos de superficie* representan la frontera entre una región cristalina casi perfecta y sus alrededores. Algunos materiales carecen completamente de un orden cristalino. Un *sólido no cristalino* es el vidrio común de ventana.

El capítulo concluirá con una breve introducción a la microscopía, una herramienta muy poderosa para la inspección del orden y desorden estructural.

4.1. LA SOLUCIÓN SÓLIDA: IMPERFECCIÓN QUÍMICA

No es posible evitar en la práctica que haya alguna contaminación en los materiales. Incluso los semiconductores de alta pureza tienen un nivel apreciable de átomos de impurezas. Muchos materiales para ingeniería contienen cantidades significativas de varios elementos diferentes. Las aleaciones metálicas comerciales son un ejemplo de ello. Debido a esto, todos los materiales con los que trata el ingeniero diariamente son realmente **soluciones sólidas**. Al comienzo el concepto de solución sólida puede ser difícil de comprender. En realidad, es esencialmente equivalente al concepto más familiar de solución líquida, como el sistema agua-alcohol de la Figura 4.1. La solubilidad completa del alcohol en agua es el resultado de una mezcla completa a nivel molecular. En la Figura 4.2 se ve un resultado similar, mostrándose una solución sólida de átomos de cobre y níquel, que comparten una estructura cristalina fcc. El níquel actúa como un **soluto**, disuelto en el cobre, que actúa cono **disolvente**. Esta particular configuración se conoce como **solución sólida por sustitución** ya que los átomos de níquel están sustituyendo a los átomos de cobre en los lugares correspondientes de la red fcc. Esta configuración tiende a presentarse cuando el tamaño de los átomos no difiere mucho. El sistema agua-alcohol de la Figura 4.1 representa dos líquidos totalmente solubles uno en otro en todas las proporciones. Para que tenga lugar esta miscibilidad total

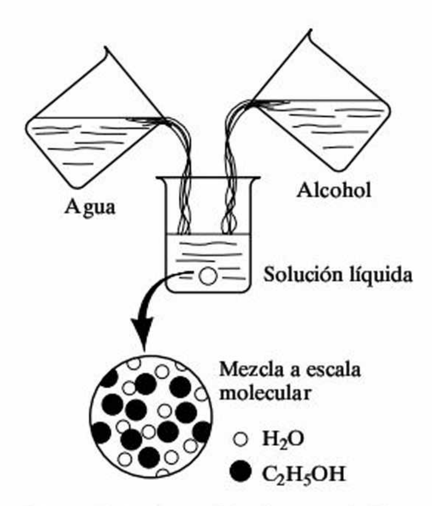


Figura 4.1. Formación de una solución líquida de agua y alcohol. La mezcla tiene lugar a escala molecular.

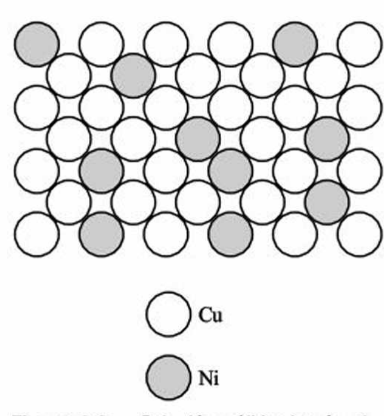


Figura 4.2. Solución sólida de níquel en cobre, vista a lo largo de un plano (100). Se trata de una solución sólida sustitucional en la que átomos de cobre han sido sustituidos por átomos de níquel en sus posiciones de la red fcc.

en las soluciones sólidas metálicas, los dos metales deben ser bastante similares, como establecen las **reglas de Hume-Rothery**[1]:

1. La diferencia entre los radios atómicos debe ser inferior al 15 por ciento.
2. Los dos metales deben tener la misma estructura cristalina.
3. La electronegatividad (capacidad del átomo para atraer un electrón) debe ser similar.
4. La valencia debe ser la misma.

Si no se cumple una o más de las reglas de Hume-Rothery, sólo es posible obtener una solubilidad parcial. Por ejemplo, el silicio sólo es soluble en aluminio en una proporción inferior al 2 por ciento (porcentaje atómico). Si se observan los Apéndices 1 y 2, se puede comprobar que el Al y el Si violan las reglas 1, 2 y 4. Con respecto a la regla 3, la Figura 2.21 muestra que, a pesar de sus posiciones adyacentes en la tabla periódica, las electronegatividades del Al y del Si son bastante diferentes.

En la Figura 4.2 se muestra una **solución sólida aleatoria**. Por el contrario, algunos sistemas forman **soluciones sólidas ordenadas**. Un buen ejemplo es la aleación $AuCu_3$ que se representa en la Figura 4.3. A altas temperaturas (por encima de los 390 °C), la agitación térmica mantiene una distribución aleatoria de átomos de Au y Cu en las posiciones de la red fcc. Por debajo de los 390 °C aproximadamente, los átomos de Cu ocupan preferentemente las posiciones centradas en las caras, y los átomos de Au se sitúan preferentemente en las posiciones de los vértices de la celda unidad. El ordenamiento puede producir una nueva estructura cristalina similar a la de algunas de las estructuras de los compuestos cerámi-

[1] William Hume-Rothery (1899-1968), metalurgista británico, realizó importantes contribuciones a la metalurgia teórica y experimental, así como a la educación metalúrgica. Sus reglas empíricas para la formación de soluciones sólidas han sido una guía práctica para el diseño de aleaciones durante más de 50 años.

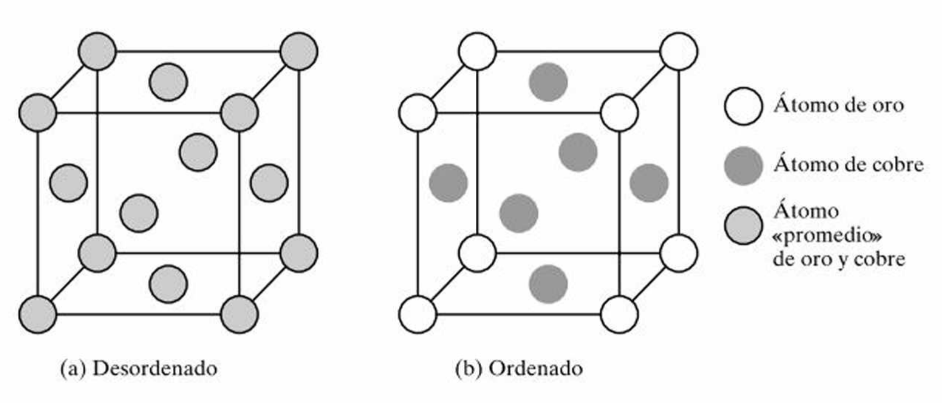


Figura 4.3. Ordenamiento de la solución sólida en el sistema de aleación $AuCu_3$. (a) Por encima de ~390 °C, hay una distribución aleatoria de los átomos de Au y Cu en las posiciones de la red fcc. (b) Por debajo de ~390 °C, los átomos de Au ocupan preferentemente las posiciones de las esquinas en la celda unidad, según una red de Bravais cúbica simple. (De B. D. Cullity y S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction,* 3rd ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2001.)

cos. En el caso del $AuCu_3$, a bajas temperaturas, la estructura está basada en una red de Bravais cúbica simple.

Cuando el radio atómico es muy diferente, la sustitución del átomo de menor tamaño en una posición de la estructura cristalina podría ser energéticamente inestable. En este caso, es más estable para el átomo más pequeño introducirse en uno de los huecos, o intersticios, que existen entre átomos adyacentes en la estructura cristalina. En la Figura 4.4 se ha representado una **solución sólida intersticial**, en concreto el carbono disuelto intersticialmente en Fe-α. Esta solución sólida intersticial constituye una fase dominante en los aceros. Aunque es más estable que una configuración sustitucional de átomos de C en las posiciones de los átomos de Fe-α, la estructura intersticial de la Figura 4.4 produce una considerable deformación local de la estructura cristalina del Fe-α, y sólo es soluble en Fe-α menos del 1 por ciento de C.

Hasta este punto se ha visto la formación de una solución sólida en la que un disolvente metálico o semiconductor disuelve algunos átomos de soluto, ya sea sustitucional o intersticialmente. Los principios de la formación de soluciones sólidas sustitucionales en estos sistemas elementales también se aplican a los compuestos. Por ejemplo, en la Figura 4.5 puede verse una solución sólida sustitucional aleatoria de NiO en MgO. En este caso, la disposición de los O^{2-} no se ve afectada. La sustitución tiene lugar entre los Ni^{2+} y Mg^{2+}. El ejemplo de la Figura 4.5 es relativamente sencillo. En general, la carga de los iones en un compuesto afecta a la naturaleza de la sustitución. En otras palabras, no sería posible reemplazar indiscriminadamente todos los iones Ni^{2+} de la Figura 4.5 por iones Al^{3+}. Esto sería equivalente a formar una solución sólida de Al_2O_3 en MgO, cada uno de los cuales tiene diferente fórmula y estructura cristalina. La mayor valencia

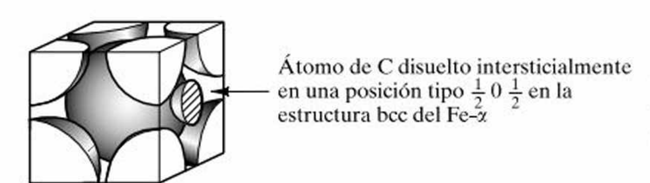


Figura 4.4. Solución sólida intersticial de carbono en hierro-α. El átomo de carbono es bastante pequeño para introducirse, con alguna deformación, en el intersticio (o hueco) entre átomos de hierro adyacentes, en esta estructura tan importante en la industria del acero. [Esta estructura de la celda unidad puede compararse con la de la Figura 3.4b.]

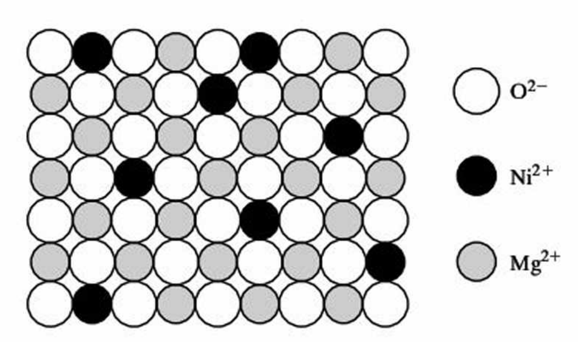


Figura 4.5. Solución sólida sustitucional al azar de NiO en MgO. Las posiciones de los O^{2-} no se ven afectadas. La sustitución tiene lugar entre los iones Ni^{2+} y Mg^{2+}.

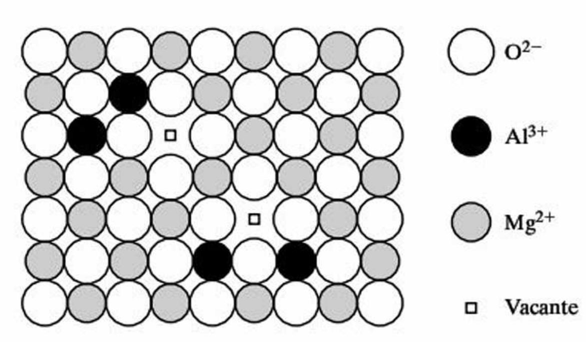
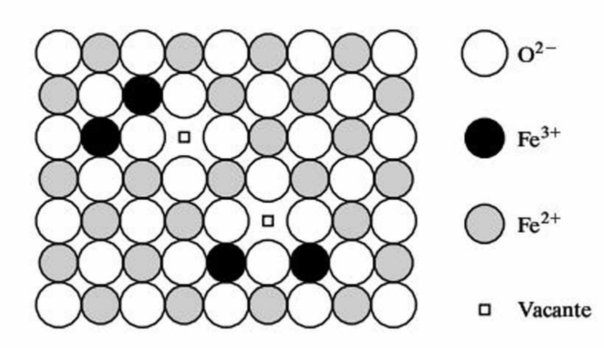


Figura 4.6. Solución sólida sustitucional de Al_2O_3 en MgO, que no es tan sencilla como en el caso del NiO en MgO (Figura 4.5). El requisito de neutralidad de carga en el compuesto global sólo permite que se sitúen dos iones Al^{3+} por cada tres vacantes de iones Mg^{2+}, quedando una vacante de Mg^{2+}.

del Al^{3+} proporcionaría una carga positiva neta al compuesto de óxido, dando lugar a una situación muy inestable. Por tanto, una regla básica adicional para la formación de soluciones sólidas en compuestos es el mantenimiento de la neutralidad de carga.

La Figura 4.6 muestra cómo se mantiene la neutralidad de carga en una solución de Al^{3+} en MgO, al haber sólo dos iones Al^{3+} para rellenar cada tres posiciones de iones Mg^{2+}. Esto deja una vacante en una posición de Mg^{2+} por cada dos sustituciones de iones Al^{3+}. En la Sección 4.2 se analizarán este tipo de vacantes y otros defectos puntuales. Este ejemplo de un compuesto con defectos sugiere la posibilidad de un tipo de solución sólida aún más sutil. En la Figura 4.7 puede verse un **compuesto no estequiométrico**, $Fe_{1-x}O$, en el que x es ~ 0.05. El FeO estequiométrico ideal sería idéntico al MgO con una estructura cristalina del tipo NaCl, en la que habría el mismo número de iones O^{2-} y Fe^{2+}. Sin embargo, el FeO ideal no se encuentra nunca en la naturaleza debido al carácter multivalente del hierro. Siempre hay presentes algunos iones Fe^{3+}. Por ello, estos iones Fe^{3+} desempeñan el mismo papel en la estructura del $Fe_{1-x}O$ que el Al^{3+} en la solución sólida de Al_2O_3 en MgO de la Figura 4.6. Es necesario que exista una vacante en una posición de un ion Fe^{2+} para compensar la presencia de cada dos iones Fe^{3+}, con el fin de mantener la neutralidad de carga.

Figura 4.7. El óxido de hierro, $Fe_{1-x}O$, con $x \approx 0.05$, es un ejemplo de un compuesto no estequiométrico. Es similar al caso de la Figura 4.6, con los iones Fe^{2+} y los Fe^{3+} ocupando las posiciones de los cationes, existiendo una vacante de Fe^{2+} por cada tres iones Fe^{3+} presentes.



EJEMPLO 4.1

¿Satisfacen el Ni y el Cu la primera regla de Hume-Rothery para la obtención de una solución sólida completa?

SOLUCIÓN

Según el Apéndice 2,

$$r_{Cu} = 0.128 \text{ nm},$$
$$r_{Ni} = 0.125 \text{ nm},$$

y

$$\% \text{ de diferencia} = \frac{(0.128 - 0.125) \text{ nm}}{0.128 \text{ nm}} \times 100 = 2.3\% \; (<15\%).$$

Por tanto, sí la satisfacen.

En realidad, estos dos vecinos de la tabla periódica satisfacen las cuatro reglas (lo que se corresponde con el hecho de que ambos son completamente solubles entre sí en todas las proporciones).

EJEMPLO 4.2

¿Cuál es el «exceso» de tamaño del átomo de C en Fe-α? (*Véase* la Figura 4.4.)

SOLUCIÓN

Observando la Figura 4.4, es evidente que un átomo intersticial ideal centrado en $\frac{1}{2}\, 0\, \frac{1}{2}$ justo tocaría la superficie del átomo de hierro situado en el centro del cubo que constituye la celda unidad. El radio de este átomo intersticial ideal debería ser

$$r_{\text{intersticial}} = \frac{1}{2}\, a - R,$$

donde *a* es la longitud de la arista de la celda unidad, y *R* es el radio de un átomo de hierro.

Recordando la Figura 3.4, se ve que

$$\text{longitud de la diagonal del cubo} = 4R = \sqrt{3}a,$$

o

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}\, R,$$

como se indica en la Tabla 3.3. Entonces,

$$r_{\text{intersticial}} = \frac{1}{12}\left(\frac{4}{\sqrt{3}}\, R\right) - R = 0.1547R.$$

Según el Apéndice 2, $R = 0.124$ nm, con lo que

$$r_{\text{intersticial}} = 0.1547(0.124 \text{ nm}) = 0.0192 \text{ nm}.$$

Pero el Apéndice 2 proporciona un $r_{\text{carbono}} = 0.077$ nm, o

$$\frac{r_{\text{carbono}}}{r_{\text{intersticial}}} = \frac{0.077 \text{ nm}}{0.0192 \text{ nm}} = 4.01.$$

Por tanto, el átomo de carbono es aproximadamente cuatro veces mayor de lo necesario para introducirse entre átomos de hierro adyacentes sin provocar una deformación. La severa distorsión local necesaria para que se acomode este átomo de carbono es lo que da lugar a la baja solubilidad del C en Fe-α (< 0.1 por ciento atómico).

PROBLEMA 4.1

El cobre y el níquel (que son completamente solubles entre sí) satisfacen la primera regla de Hume-Rothery de la solubilidad sólida, como se vio en el Ejemplo 4.1. El aluminio y el silicio sólo son parcialmente solubles el uno en el otro. ¿Satisfacen la primera regla de Hume-Rothery? **(Téngase en cuenta que la solución a todos los problemas planteados en el texto se proporciona en los CD-ROM que acompañan al libro.)**



PROBLEMA 4.2

En la Figura 4.4 se muestra el hueco intersticial disponible para disolver un átomo de carbono en Fe-α. En el Ejemplo 4.2 se vio que el átomo de carbono es más de cuatro veces mayor que ese espacio intersticial y, en consecuencia, la solubilidad del carbono en Fe-α es bastante baja. Considérese ahora el caso de una solución sólida intersticial de carbono en la estructura del Fe-γ a alta temperatura (fcc). La posición intersticial de mayor tamaño para un átomo de carbono es del tipo $\frac{1}{2}01$. **(a)** Dibújese esta solución sólida intersticial de forma similar a la Figura 4.4. **(b)** Determínese el exceso de tamaño del átomo de C en Fe-γ. (Obsérvese que el radio atómico para el hierro fcc es de 0.127 nm.)

4.2. DEFECTOS PUNTUALES: IMPERFECCIONES DE DIMENSIÓN CERO

En los materiales reales existen defectos estructurales con independencia de las impurezas químicas. Las imperfecciones asociadas a los puntos reticulares cristalinos se denominan **defectos puntuales**. En la Figura 4.8 se representan los tipos de defectos puntuales comunes en los sólidos elementales: (1) Una **vacante** es simplemente una posición atómica desocupada en la estructura cristalina. (2) Un **átomo intersticial** es un átomo situado en un hueco o intersticio que normalmente no está ocupado por un átomo en la estructura cristalina perfecta, o un átomo extra insertado en la estructura perfecta del cristal de tal forma que dos átomos ocupan posiciones cercanas a una única posición atómica de la estructura ideal. En la sección anterior se vio cómo las vacantes pueden originarse en el compuesto como respuesta a la presencia de impurezas químicas o a composiciones no estequiométricas. Las vacantes también pueden existir con independencia de estos factores

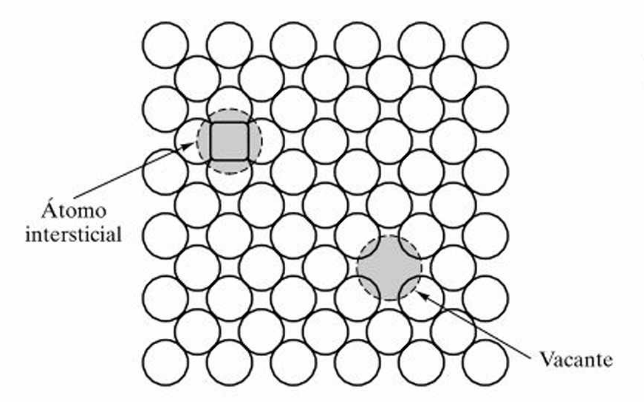


Figura 4.8. Dos defectos puntuales comunes en las estructuras de los metales o de los semiconductores elementales son la vacante y el átomo intersticial.

químicos (por ejemplo, por la vibración térmica de los átomos a temperaturas por encima del cero absoluto).

En la Figura 4.9 pueden verse los casos de vacante y de átomo intersticial para los compuestos. El **defecto de Schottky**[2] consiste en un par vacantes de iones de carga opuesta. Es necesaria la ausencia del par para mantener localmente la neutralidad de carga dentro de la estructura cristalina del compuesto. El **defecto de Frenkel**[3] es una combinación vacante-intersticial. La mayoría de las estructuras cristalinas de compuestos descritas en el Capítulo 3 son demasiado «cerradas» para permitir la formación de un defecto de Frenkel. Sin embargo, la estructura relativamente abierta del tipo de la fluorita, CaF_2, permite acomodar cationes intersticiales sin que se produzca una deformación excesiva de la red. Las estructuras de compuestos con defectos pueden complicarse aún más por la carga debida al «atrapado de electrones» o «atrapado de huecos electrónicos» en esas imperfecciones de la red. Ahora no se tratarán esos sistemas más complejos, pero sí debe considerarse que pueden tener importantes implicaciones para las propiedades ópticas (Capítulo 16).

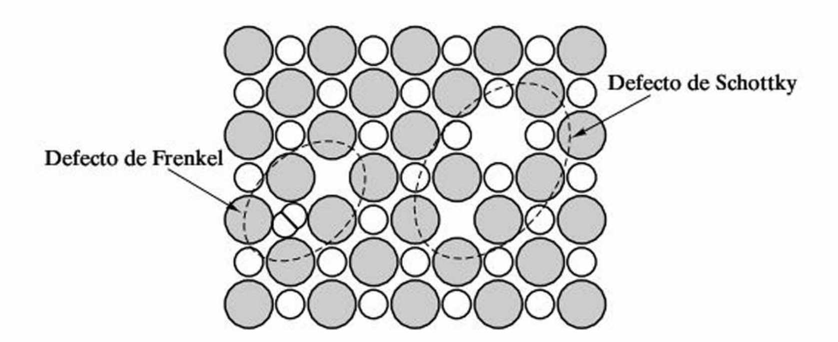


Figura 4.9. Dos defectos puntuales comunes en las estructuras de los compuestos son el defecto de Schottky y el defecto de Frenkel. *Véase* la similitud con las estructuras de la Figura 4.8.

[2] Walter Hans Schottky (1886-1976), físico alemán, fue el hijo de un eminente matemático. Además de identificar el *defecto de Schottky*, inventó el tubo de rejilla-pantalla (en 1905) y descubrió el *efecto Schottky* de emisión termoiónica (esto es, que la corriente de electrones emitida por una superficie metálica caliente aumenta cuando se aplica un campo eléctrico externo).

[3] Yakov Ilyich Frenkel (1894-1954), físico ruso, realizó importantes contribuciones en una amplia variedad de áreas, incluyendo la física del estado sólido, la electrodinámica y la geofísica. Aunque su nombre es más recordado en relación con el defecto estructural, realizó grandes aportaciones al conocimiento del ferromagnetismo (que se estudiará en el Capítulo 18).

EJEMPLO 4.3

La fracción de vacantes en un cristal es muy pequeña. Por ejemplo, a 400 °C, la fracción de vacantes en la red del aluminio es 2.29×10^{-5}. Calcúlese la densidad de vacantes (en m^{-3}).

SOLUCIÓN

Del Apéndice 1 se obtiene que la densidad del aluminio es 2.70 Mg/m^3 y su masa atómica es de 26.98 uma. Por tanto, la densidad de átomos de aluminio correspondiente es

$$\text{densidad atómica} = \frac{\rho}{\text{masa atómica}} = \frac{2.70 \times 10^6 \text{ g/m}^3}{26.98 \text{ g/}(0.602 \times 10^{24} \text{ átomos})}$$
$$= 6.02 \times 10^{28} \text{ átomos} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Entonces, la densidad de posiciones vacantes será

$$\text{densidad de vacantes} = 2.29 \times 10^{-5} \text{ átomos}^{-1} \times 6.02 \times 10^{28} \text{ átomos} \cdot \text{m}^{-3}$$
$$= 1.38 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}.$$

PROBLEMA 4.3

Calcúlese la densidad de posiciones vacantes (en m^{-3}) en el aluminio a 660 °C (justo por debajo de su temperatura de fusión), siendo la fracción de posiciones vacantes de 8.82×10^{-4}. (*Véase* el Ejemplo 4.3.)

4.3. DEFECTOS LINEALES, O DISLOCACIONES: IMPERFECCIONES UNIDIMENSIONALES

Se ha visto que los defectos puntuales (o de dimensión cero) son imperfecciones estructurales que resultan de la agitación térmica. Los **defectos lineales**, que son unidimensionales, están asociados principalmente con la deformación mecánica. Los defectos lineales también se conocen como **dislocaciones**. En la Figura 4.10 se muestra un ejemplo especialmente sencillo. El defecto lineal suele designarse mediante una «T invertida» (⊥), que representa el borde de un *semiplano extra de átomos*. Esta configuración conduce por sí misma a una designación cuantitativa sencilla, el **vector de Burgers**[4], **b.** Este parámetro es simplemente el vector desplazamiento necesario para cerrar un circuito realizado paso a paso alrededor del

[4] Johannes Martinus Burgers (1895-1981), mecánico de fluidos holandés-estadounidense. Aunque su productiva carrera se centró en la aerodinámica e hidrodinámica, una breve investigación de la estructura de dislocaciones alrededor de 1940 ha hecho del nombre de Burgers uno de los mejor conocidos en la ciencia de materiales. Fue el primero en identificar la conveniencia y utilidad del vector de cierre a la hora de caracterizar una dislocación.

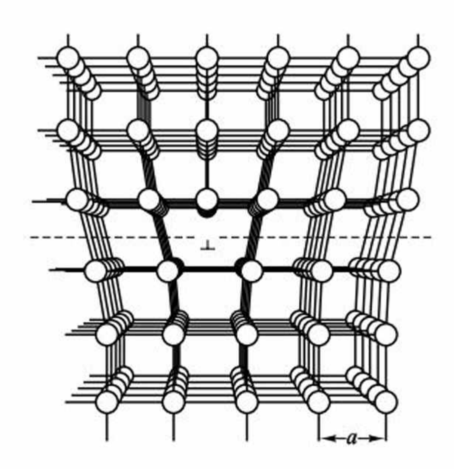
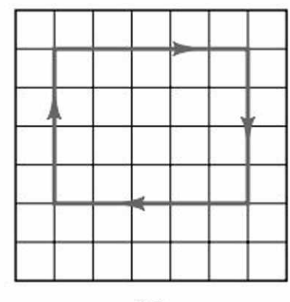
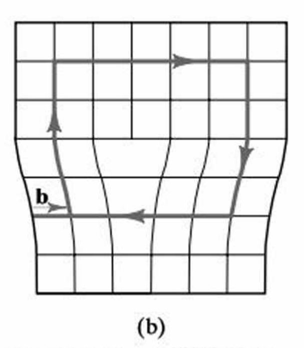


Figura 4.10. Dislocación de borde o de arista. El defecto lineal viene representado por el borde de un semiplano extra de átomos. (De A. G. Guy, Elements of Physical Metallurgy, *Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA, 1959.)*



(a)



(b)

Figura 4.11. Definición del vector de Burgers, **b**, en una dislocación de borde. (a) En la estructura cristalina perfecta, un circuito de $m \times n$ pasos se cierra en el punto de partida. (b) En la zona de la dislocación, ese mismo circuito no se cierra, y el vector de cierre **(b)** representa la magnitud del defecto estructural. Para la dislocación de borde, el vector de Burgers es *perpendicular* a la línea de dislocación.

defecto. En el cristal perfecto (Figura 4.11a), un circuito con $m \times n$ pasos atómicos se cierra en el punto inicial. En la zona de la dislocación (Figura 4.11b), el mismo circuito no se cierra. El vector de cierre (**b**) representa la magnitud del defecto estructural. En el Capítulo 6 se verá que la magnitud de **b** para las estructuras metálicas comunes (bcc, fcc, hcp) es sencillamente la distancia que se repite a lo largo de la dirección de mayor densidad atómica (la dirección en la cual los átomos se hallan en contacto).

En la Figura 4.10 se representa un tipo específico de defecto lineal, la **dislocación de borde**, o **de arista**, denominada así porque el defecto, o *línea de dislocación*, se halla a lo largo del borde de la fila extra de átomos. En el caso de la dislocación de borde, el vector de Burgers es perpendicular a la línea de dislocación. En la Figura 4.12 se ve un tipo de defecto lineal fundamentalmente diferente, la **dislocación helicoidal**, cuyo nombre procede del apilamiento en espiral de planos cristalinos a lo largo de la línea de dislocación. *En el caso de la dislocación helicoidal, el vector de Burgers es paralelo a la línea de dislocación.* Las dislocaciones de borde y helicoidales pueden considerarse como los extremos puros de los tipos de defectos lineales. La mayoría de los defectos lineales en los materiales reales son mixtos, como se ve en la Figura 4.13. En este caso general, la **dislocación mixta** tiene el doble carácter de borde y helicoidal. El vector de Burgers de la dislocación mixta no es ni perpendicular ni paralelo a la línea de dislocación, pero mantiene una orientación fija en el espacio, que es compatible con las definiciones previas en las zonas de dislocación de borde y de dislocación helicoidal. La estructura atómica local en torno a la dislocación mixta es difícil de visualizar, pero el vector de Burgers proporciona una descripción conveniente y sencilla. En las estructuras de compuestos, incluso la definición básica del vector de Burgers puede ser relativamente complicada. En la Figura 4.14 puede verse el vector de Burgers para la estructura del óxido de aluminio (Sección 3.3). La complicación surge de la gran distancia de repetición de esta estructura cristalina, que hace que la dislocación total designada por el vector de Burgers se divida en dos (para el O^{2-}) o en cuatro (para el Al^{3+}) dislocaciones parciales. En el Capítulo 6 se verá que la complejidad de las estructuras de las dislocaciones tiene mucho que ver con el comportamiento mecánico del material.

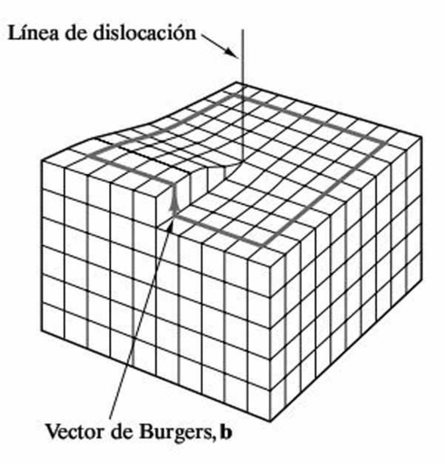


Figura 4.12. Dislocación helicoidal. El apilamiento en espiral de los planos cristalinos hace que el vector de Burgers sea *paralelo* a la línea de dislocación.

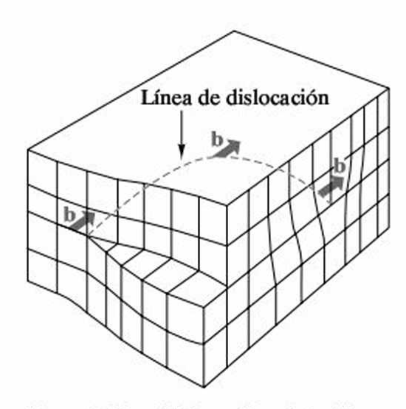
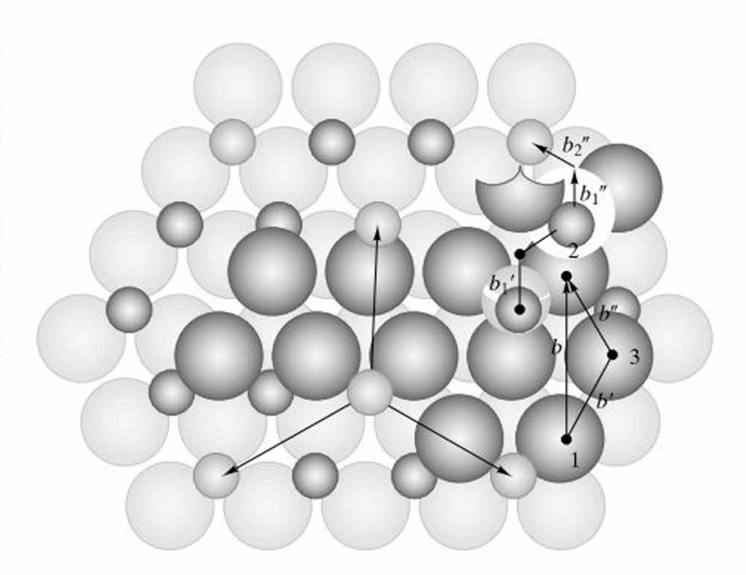


Figura 4.13. Dislocación mixta. Tiene el doble carácter, tanto de borde como helicoidal, con un único vector de Burgers, compatible con las zonas de dislocación de borde pura y de dislocación helicoidal pura.

Figura 4.14. Vector de Burgers para la estructura del óxido de aluminio. La mayor distancia de repetición en esta estructura relativamente compleja hace que el vector de Burgers se divida en dos (para el O^{2-}) o cuatro (para el Al^{3+}) dislocaciones parciales, cada una de las cuales representa una menor distancia de deslizamiento. Esta complejidad está asociada a la fragilidad de los cerámicos en comparación con los metales. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics,* 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1976.)



EJEMPLO 4.4

Calcúlese la magnitud del vector de Burgers para **(a)** Fe-α, **(b)** Al y **(c)** Al_2O_3.

SOLUCIÓN

(a) Como se indicó al comienzo de esta sección, la distancia de deslizamiento |**b**| es simplemente la distancia de repetición entre átomos a lo largo de la dirección de mayor densidad atómica. Para el Fe-α, un metal bcc, dicha dirección coincide con la diagonal del cubo en la celda unidad. Como se vio en la Figura 3.4, los átomos de Fe están en contacto a lo largo de la diagonal del cubo. Por tanto, la distancia de repetición atómica es

$$r = 2R_{Fe},$$

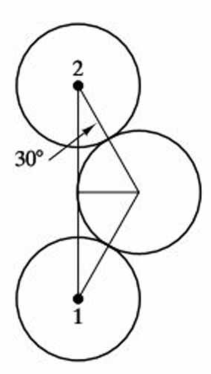
Usando el Apéndice 2, puede calcularse de forma sencilla,

$$|\mathbf{b}| = r = 2(0.124 \text{ nm}) = 0.248 \text{ nm}.$$

(b) De forma similar, las direcciones de mayor densidad atómica en los metales fcc, como en el Al, están a lo largo de las diagonales de las caras de la celda unidad. Como se ve en la Figura 3.5, se trata de una línea en la que los átomos se hallan en contacto en una estructura fcc. De nuevo,

$$|\mathbf{b}| = r = 2R_{Al} = 2(0.143 \text{ nm}) = 0.286 \text{ nm}.$$

(c) En la Figura 4.14 se comprueba que la situación es más complicada en el caso de los cerámicos. El vector total de deslizamiento que conecta dos iones O^{2-} (denominados 1 y 2):



Por tanto,

$$|\mathbf{b}| = (2)(2R_{O^{2-}})(\cos 30°).$$

Utilizando el Apéndice 2, se obtiene

$$|\mathbf{b}| = (2)(2 \times 0.132 \text{ nm})(\cos 30°) = 0.457 \text{ nm}.$$

PROBLEMA 4.4

Calcúlese la magnitud del vector de Burgers para un metal hcp, el Mg. (*Véase* el Ejemplo 4.4.)

4.4. DEFECTOS DE SUPERFICIE: IMPERFECCIONES BIDIMENSIONALES

Los defectos puntuales y los defectos lineales son una muestra de que los materiales cristalinos no pueden estar libres de imperfecciones. Estas imperfecciones existen en el interior de cada material. Pero también debe considerarse que la cantidad de cualquier material es finita, y que está contenida dentro de alguna superficie

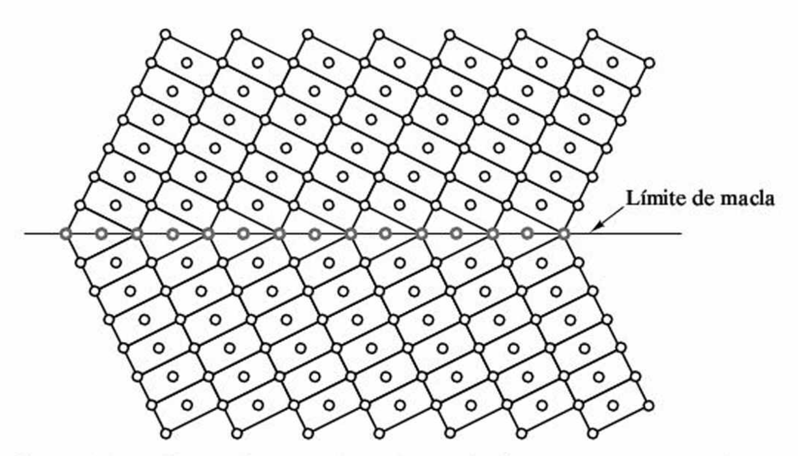


Figura 4.15. Una macla separa dos regiones cristalinas que son, estructuralmente, imagen especular una de otra.

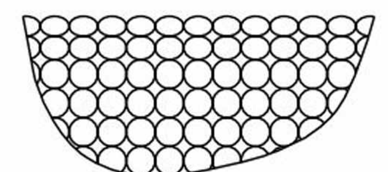


Figura 4.16. Esquema sencillo de la superficie de un material cristalino.

frontera. Esta superficie es, en sí misma, una discontinuidad en el apilamiento de los átomos del cristal. Existen varios tipos de **defectos de superficie**, que se describirán brevemente, comenzando con el más sencillo geométricamente.

En la Figura 4.15 se presenta una **macla**, que separa dos regiones cristalinas que son, estructuralmente, imagen especular una de otra. Esta discontinuidad en la estructura, altamente simétrica, puede producirse por deformación (por ejemplo, en metales bcc y hcp) y por recocido (por ejemplo, en metales fcc).

No todos los materiales cristalinos presentan maclas, pero todos deben tener una *superficie*. En la Figura 4.16 se muestra una vista sencilla de la superficie cristalina, que es algo más que el final abrupto de la disposición ordenada de los átomos. Debería indicarse que esa ilustración esquemática revela que los átomos de la superficie son ligeramente diferentes a los átomos del interior (o «del volumen»). Éste es el resultado de los diferentes números de coordinación de los átomos de la superficie, lo que implica distintas fuerzas de enlace y alguna asimetría. En la Figura 4.17 se presenta un dibujo aún más detallado de la geometría de la superficie a escala atómica. Este **modelo de Hirth-Pound**[5] de la superficie cristalina muestra que en lugar de planos atómicos perfectamente planos se presentan complejos sistemas de capas.

El defecto de superficie más importante que se considerará en este curso introductorio tiene lugar en los **bordes de grano**, la zona entre dos cristales, o **granos**, adyacentes. En la mayoría de los defectos de superficie comunes, los granos que comparten un borde o frontera tienen distintas orientaciones. Aparte de la industria electrónica, la mayoría de los materiales para ingeniería utilizados en la práctica son policristalinos en lugar de estar constituidos por un único cristal. La característica microestructural predominante (esto es, la arquitectura a escala microscópica,

---

[5] John Price Hirth (1930) y Guy Marshall Pound (1920-1988), metalurgistas estadounidenses, formularon su modelo sobre las superficies cristalinas a finales de los años 50, tras un cuidadoso análisis de la cinética de vaporización.

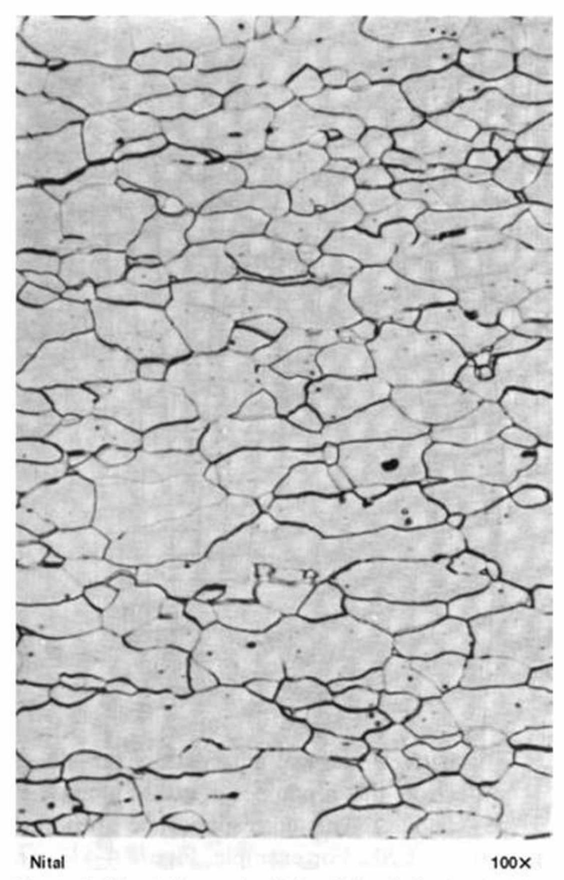


Figura 4.18. Micrografía óptica típica de la estructura granular, 100 ×. El material es un acero de bajo contenido en carbono. Los bordes de grano han sido ligeramente atacados por una solución química para que reflejen la luz de manera diferente a como lo hacen los granos pulidos, proporcionando entonces un contraste diferente. (De *Metals Handbook*, 8th ed., Vol. 7: *Atlas of Microstructures of Industrial Alloys,* American Society for Metals, Metals Park, OH, 1972.)

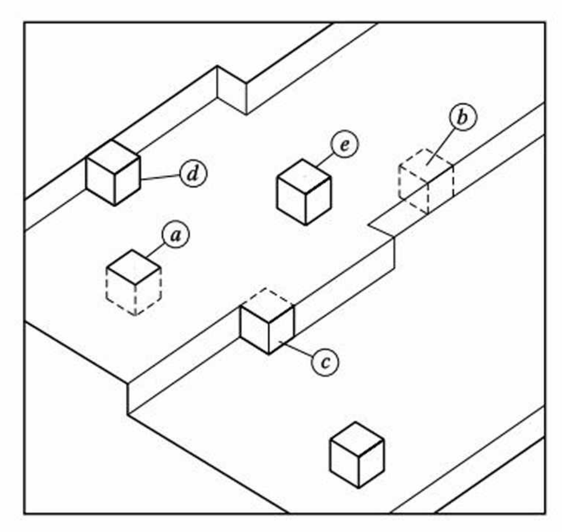
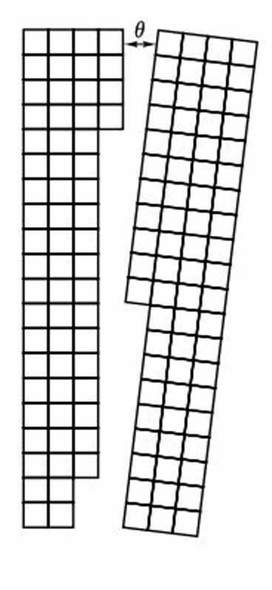


Figura 4.17. Un modelo más detallado de la elaborada estructura de capas de la superficie de un material cristalino. Cada cubo representa un único átomo [De J. P. Hirth y G. M. Pound, *J. Chem. Phys. 26*, 1216 (1957).]

como se vio en la Sección 1.4) de muchos materiales para ingeniería es la estructura granular (Figura 4.18). Muchas propiedades de los materiales son muy sensibles a esas estructuras granulares. ¿Cuál es entonces la estructura de un borde de grano a escala atómica? La respuesta a esta pregunta depende en gran manera de la orientación relativa de los granos contiguos.

En la Figura 4.19 se muestra un borde de grano, inusualmente simple, originado cuando dos granos adyacentes se hallan girados sólo unos cuantos grados uno respecto al otro. Este **borde de grano de ángulo pequeño** (también llamado ángulo de subgrano) está configurado por sólo unas pocas dislocaciones de borde (*véase* la Sección 4.3). La mayoría de los bordes de grano involucran granos contiguos con orientaciones arbitrarias y generalmente muy diferentes. La estructura del borde de grano en este caso general es considerablemente más compleja que la



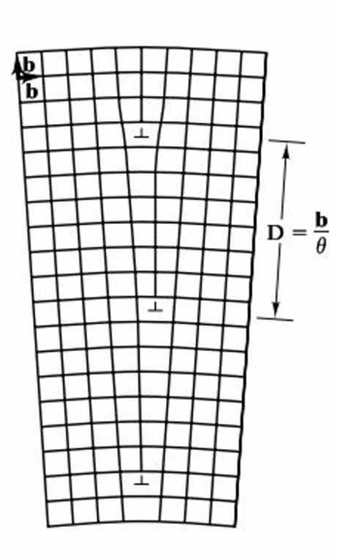


Figura 4.19. Estructura de un borde de grano sencillo. Se conoce como borde de grano de ángulo pequeño porque se forma cuando dos granos cristalinos adyacentes se hallan girados uno respecto a otro unos pocos grados (θ). La estructura resultante es equivalente a una serie de dislocaciones de borde aisladas separadas entre sí una distancia b/θ, donde b es la longitud del vector de Burgers, **b**. (De W. T. Read, *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill Book Company, NY, 1953. Reproducido con permiso de McGraw-Hill Book Company.)

de la Figura 4.19. Sin embargo, se ha alcanzado un considerable progreso durante los veinte últimos años en el conocimiento de la naturaleza de la estructura de los bordes de grano de ángulo grande. Los avances en la microscopía electrónica y en las técnicas de modelización por computador han desempeñado un papel primordial en el aumento de este conocimiento. Actualmente, un componente fundamental en el análisis de la estructura de los bordes de grano es el concepto de **posiciones de red coincidentes** (CSL, *coincident site lattice*), que se muestra en la Figura 4.20. En la Figura 4.20a puede verse un borde de grano de ángulo grande (36.9º) entre dos redes cuadradas simples. Se ha observado que en las estructuras de bordes de grano de los materiales reales se presenta frecuentemente este ángulo de inclinación específico. La razón de esta estabilidad es el grado de ajuste especialmente alto entre las dos redes cristalinas adyacentes, en la vecindad de la zona frontera. (Nótese que hay un cierto número de átomos a lo largo del borde de grano que son comunes a las dos redes.) Esta correspondencia en la frontera se ha cuantificado en términos del CSL. Por ejemplo, en la Figura 4.20b puede verse que, extendiendo la rejilla de la red del grano cristalino situado a la izquierda del dibujo, uno de cada cinco átomos del grano de la derecha son coincidentes con esa red. La fracción de posiciones coincidentes en los dos granos puede representarse mediante el símbolo $\Sigma^{-1} = 1/5$ o $\Sigma = 5$, lo que permite designar a la estructura de la Figura 4.20 con el nombre de «frontera $\Sigma 5$». La geometría del solapamiento de las dos redes también indica por qué se presenta el ángulo particular de $\theta = 36.9º$. Puede demostrarse que $\theta = 2 \tan^{-1}(1/3)$.

En la Figura 4.21 se presenta otra indicación de la regularidad de ciertas estructuras de borde de grano de ángulo grande, en concreto una frontera $\Sigma 5$ en un metal fcc. Los poliedros que se forman al trazar líneas rectas entre átomos adyacentes en la zona del borde de grano tienen formas irregulares debido al ángulo de

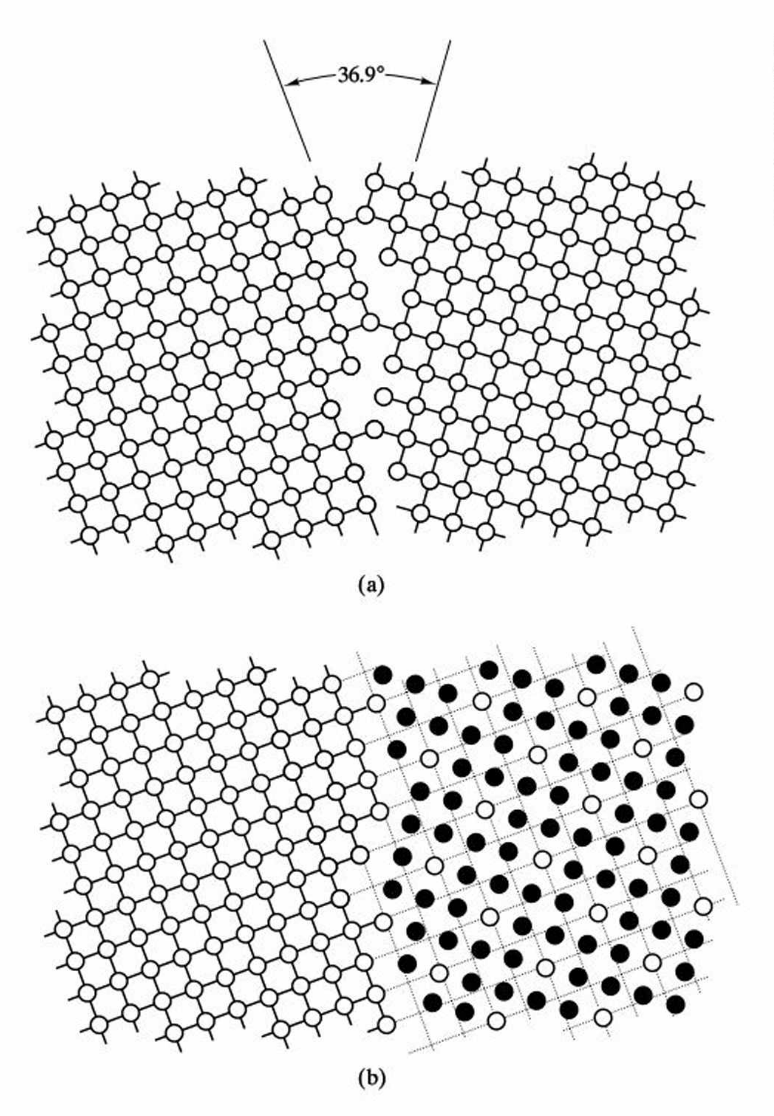


Figura 4.20. (a) Un borde de grano de ángulo grande ($\theta = 36.9^{\circ}$) entre dos granos con una red cuadrada puede representarse por una serie de puntos de red coincidentes, como se muestra en (b). Puesto que uno de cada cinco átomos del grano de la derecha coincide con la red del grano de la izquierda, se dice que la frontera tiene $\Sigma^{-1} = 1/5$ o $\Sigma = 5$.

desorientación, pero reaparecen a intervalos regulares, debido a la cristalinidad de cada grano.

Los estudios teóricos y experimentales acerca de los bordes de grano de ángulo grande, mencionados anteriormente, han indicado que el modelo sencillo de ángulo pequeño de la Figura 4.19 puede utilizarse para buscar analogías con los bordes de grano de ángulo grande. Concretamente, un borde de grano entre dos granos que forman un cierto ángulo grande y arbitrario, tenderá a constar de zonas con buena correspondencia (con rotación local de la frontera, para formar una estructura Σn, donde n es un número relativamente bajo), separadas por **dislocaciones de borde de grano** (GBD, *grain boundary dislocations*), defectos lineales dentro del plano frontera. Las GBD asociadas con bordes de grano de ángulo grande suelen ser *secundarias*, ya que poseen vectores de Burgers diferentes de los de aquéllas que se encuentran en el interior del grano (dislocaciones *primarias*).

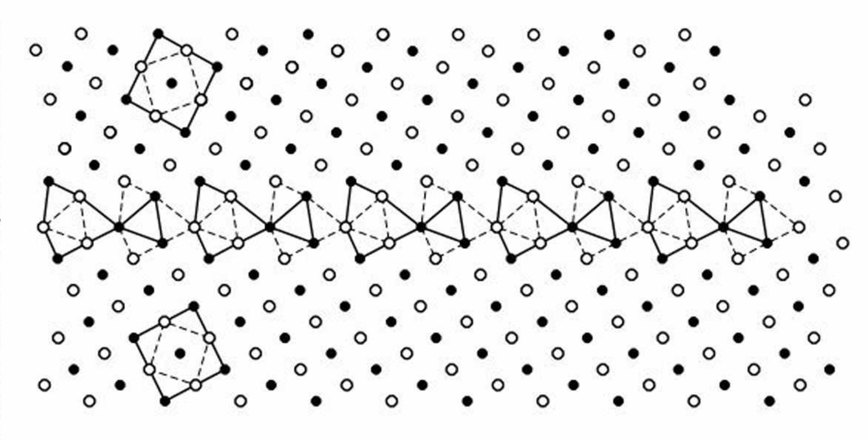


Figura 4.21. Frontera Σ5 para un metal fcc, en el que las direcciones [100] de dos granos fcc adyacentes están orientadas a 36.9° uno respecto a otro. (*Véase* la Figura 4.20.) Se trata de una proyección tridimensional, donde los círculos blancos y negros representan átomos en dos planos diferentes, pero contiguos (y paralelos ambos al plano de esta página). Los poliedros formados al dibujar líneas rectas entre átomos adyacentes en el borde de grano tienen forma irregular debido al ángulo de desorientación, 36.9°, pero reaparecen a intervalos regulares debido a la cristalinidad de cada grano. Puede considerarse que los granos cristalinos están formados completamente por tetraedros y octaedros. [Reproducido con permiso de M. F. Ashby, F. Spaepen y S. Williams, *Acta Metall. 26*, 1647 (1978), Copyright 1978, Pergamon Press, Ltd.]

Pensando en la estructura a escala atómica, puede volver a verse el aspecto microestructural de las estructuras granulares (por ejemplo, la Figura 4.18). Al describir microestructuras, es bastante útil tener un índice sencillo del *tamaño de grano*. Un parámetro usado con frecuencia, estandarizado inicialmente por ASTM (American Society for Testing and Materials), es el **número de tamaño de grano**, G, definido como

$$N = 2^{G-1}, \tag{4.1}$$

donde N es el número de granos que se observan en un área de 1 in.^{2} ($=645$ mm^2) en una micrografía tomada con una amplificación de 100 aumentos ($100\times$), como se aprecia en la Figura 4.22. El cálculo de G se realiza como se indica a continuación.

Dentro del campo visual de la Figura 4.22 existen 21 granos completos, y otros 22 granos se hallan cortados por la circunferencia, con lo cual se obtiene

$$21 + \frac{22}{2} = 32 \text{ granos}$$

en un área circular de diámetro = 2.25 in. La densidad de granos por unidad de área es

$$N = \frac{32 \text{ granos}}{\pi(2.25/2)^2 \text{ in.}^2} = 8.04\,\frac{\text{granos}}{\text{in.}^2}.$$

Según la Ecuación 4.1,

$$N = 2^{(G-1)}$$

o

$$G = \frac{\ln N}{\ln 2} + 1 = \frac{\ln(8.04)}{\ln 2} + 1 = 4.01.$$

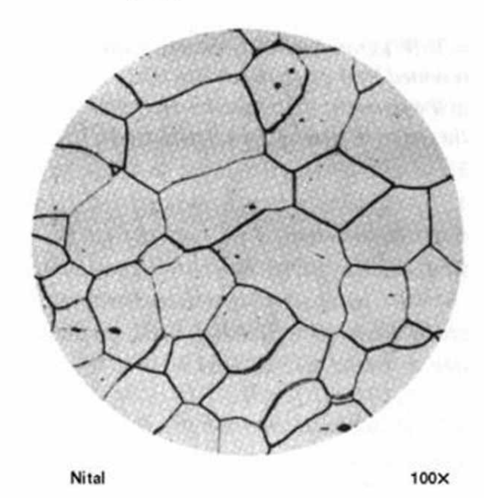


Figura 4.22. Muestra para el cálculo del número de tamaño de grano, G, $100\times$. El material es un acero con bajo contenido en carbono similar al de la Figura 4.18. (De *Metals Handbook*, 8th ed., Vol. 7: *Atlas of Microstructures of Industrial Alloys*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1972.)

Aunque el número de tamaño de grano resulta ser un indicador útil del tamaño de grano medio, tiene la desventaja de ser un tanto indirecto. Sería útil obtener un valor medio del *diámetro de grano* de una sección microestructural. Un índice sencillo es contar el número de granos intersectados por unidad de longitud, n_L, por una línea recta trazada aleatoriamente a lo largo de la micrografía. El tamaño de grano medio viene dado aproximadamente por el inverso de n_L, corregido por el valor de los aumentos a que se haya tomado la micrografía, M. Por supuesto, hay que considerar que la línea aleatoria que cruza la micrografía (que por sí misma es un plano aleatorio que corta la microestructura), no tenderá, en promedio, a atravesar por el diámetro máximo de un grano dado. Incluso en el caso de una microestructura de granos de tamaño uniforme, una sección transversal dada (micrografía) mostrará secciones de granos de varios tamaños (como se ve, por ejemplo, en la Figura 4.22), y una línea aleatoria contendrá un intervalo de longitudes de segmentos definidos por las intersecciones de los bordes de grano. En general, entonces, el verdadero diámetro de grano promedio, d, está dado por

$$d = \frac{C}{n_L M}, \qquad \textbf{(4.2)}$$

donde C es una constante mayor que 1. Un análisis estadístico de las estructuras granulares ha permitido obtener varios valores teóricos de la constante C. Para microestructuras típicas, es adecuado tomar un valor de $C = 1.5$.

EJEMPLO 4.5

Calcúlese la distancia de separación entre las dislocaciones en un borde de grano de ángulo pequeño ($\theta = 2^\circ$) en aluminio.

SOLUCIÓN

Como se calculó en el Ejemplo 4.4b,

$$|\mathbf{b}| = 0.286 \text{ nm}.$$

En la Figura 4.19, se ve que

$$D = \frac{|\mathbf{b}|}{\theta} = \frac{0.286 \text{ nm}}{2^\circ \times (1 \text{ rad}/57.3^\circ)} = 8.19 \text{ nm}.$$

EJEMPLO 4.6

¿Cuál sería el número de tamaño de grano, G, para la microestructura de la Figura 4.22, si la micrografía hubiese sido tomada a 300 × aumentos en lugar de 100 ×?

SOLUCIÓN

En este caso continuaría habiendo 21 + 11 = 32 granos a la vista en las 3.98 in.^{2}. Pero, como ahora la micrografía se ha tomado a 300 × aumentos en lugar de 100 ×, debe hacerse comparable a un área a 100 ×:

$$A_{100\times} = 3.98 \text{ in.}^2 \times \left(\frac{100}{300}\right)^2 = 0.442 \text{ in.}^2.$$

Entonces, la densidad de granos es

$$N = \frac{32 \text{ granos}}{0.442 \text{ in.}^2} = 72.4 \text{ granos/in.}^2.$$

Aplicando la Ecuación 4.1, se obtiene

$$N = 2^{(G-1)}$$

o

$$\ln N = (G - 1)\ln 2,$$

lo que proporciona

$$G - 1 = \frac{\ln N}{\ln 2}$$

y, finalmente,

$$G = \frac{\ln N}{\ln 2} + 1 = \frac{\ln(72.4)}{\ln 2} + 1 = 7.18$$

o

$$G = 7+.$$

PROBLEMA 4.5

En el Ejemplo 4.5 se obtuvo la distancia de separación entre dislocaciones para un borde de grano inclinado 2° en aluminio. Repítase ese cálculo para **(a)** $\theta = 1°$ y **(b)** $\theta = 5°$. **(c)** Represéntese la variación general de D con θ en el intervalo de $\theta = 0$ a 5°.

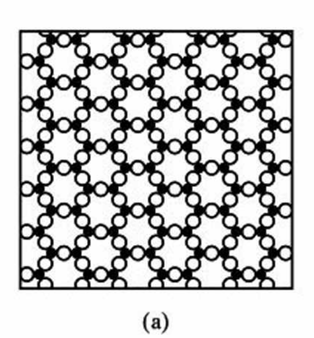
PROBLEMA 4.6

La Figura 4.22 proporciona un ejemplo de cálculo del número de tamaño de grano, G. En el Ejemplo 4.6 volvió a calcularse G suponiendo que la micrografía se tomó a 300 × en lugar de 100 ×. Repítase el proceso, suponiendo que la micrografía de la Figura 4.22 se ha tomado a 50 × aumentos en lugar de 100 ×.

4.5. SÓLIDOS NO CRISTALINOS: IMPERFECCIONES TRIDIMENSIONALES

Algunos materiales para ingeniería no presentan una estructura cristalina, repetitiva. Estos **sólidos no cristalinos**, o amorfos, son imperfectos en tres dimensiones. El esquema bidimensional de la Figura 4.23a muestra la estructura repetitiva de un óxido hipotéticamente cristalino. La Figura 4.23b muestra una versión no cristalina del mismo material. Esta segunda estructura es conocida como **modelo de Zachariasen**[6] e ilustra, de manera sencilla, las importantes características de las estructu-

[6] William Houlder Zachariasen (1906-1980), físico noruego-estadounidense, pasó la mayor parte de su carrera trabajando en la cristalografía de rayos X. Su descripción de la estructura del vidrio al comienzo de los años 30 se ha convertido en la definición estándar de la estructura de este material no cristalino.


(a)

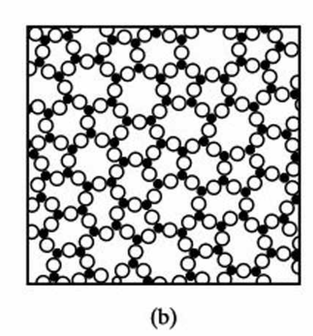

(b)

Figura 4.23. Esquemas bidimensionales en los que se compara (a) un óxido cristalino y (b) un óxido no cristalino. El material no cristalino mantiene un orden de corto alcance (los bloques básicos de coordinación triangular), pero pierde el orden de largo alcance (cristalinidad). Esta figura también se utilizó para definir el vidrio en el Capítulo 1 (Figura 1.8).

ras de los **vidrios de óxido**. (Recuérdese, del Capítulo 1, que el término vidrio generalmente se refiere a un material no cristalino, con una composición química comparable a la de un cerámico.) En el vidrio se mantiene el bloque básico del cristal (el «triángulo» AO_3^{3-}), es decir, se retiene el **orden de corto alcance** (SRO, *short-range order*). Sin embargo, el **orden de largo alcance** (LRO, *long-range order*), esto es, la cristalinidad, se pierde. El modelo de Zachariasen es la definición visual de la **teoría de redes aleatorias** de la estructura del vidrio, la análoga de los puntos reticulares asociados a la estructura cristalina.

El primer ejemplo de sólido no cristalino fue el vidrio de óxido tradicional, ya que muchos óxidos (especialmente los silicatos) son fáciles de encontrar en estado no cristalino. Esto es resultado directo de la complejidad de las estructuras de los cristales de óxido. Enfriando rápidamente un silicato líquido o permitiendo que un vapor de silicato condense sobre un sustrato frío, se «congela» la disposición aleatoria de los bloques básicos de silicato (los tetraedros de SiO_4^{4-}). Debido a que muchos vidrios de silicato se han obtenido por enfriamiento rápido desde el estado líquido, el término *líquido superenfriado* suele emplearse como sinónimo de *vidrio*. En realidad existe una diferencia, ya que el líquido superenfriado es el material enfriado justo por debajo del punto de fusión, donde todavía se comporta como un líquido (esto es, deformándose mediante un mecanismo de flujo viscoso). El vidrio es el mismo material enfriado hasta una temperatura lo suficientemente baja para convertirse verdaderamente en un sólido rígido (esto es, deformándose mediante un mecanismo elástico). La relación entre estos términos se refleja en la Figura 6.40. A bajas temperaturas, la movilidad atómica del material es insuficiente para que se formen las estructuras cristalinas teóricamente más estables. Los semiconductores con una estructura similar a la de algunos cerámicos pueden obtenerse también en forma amorfa. Existe una ventaja económica en la preparación de los **semiconductores amorfos** sobre los monocristales de alta calidad. Una desventaja es la mayor complejidad de las propiedades electrónicas. Como se indicó en la Sección 3.4, la compleja estructura de los polímeros es la causa de que una importante fracción de su volumen tenga un carácter no cristalino.

Quizá los sólidos no cristalinos más intrigantes sean los nuevos miembros de esta clase, los **metales amorfos**, también denominados *vidrios metálicos*. Debido a que las estructuras cristalinas metálicas en la naturaleza son generalmente sencillas, pueden formarse con bastante facilidad. Para evitar la cristalización es preciso

enfriar los metales líquidos muy rápidamente. En los casos típicos es necesario emplear velocidades de enfriamiento de 1 ºC por microsegundo. Se trata de un proceso caro, pero potencialmente útil a causa de las propiedades únicas de estos materiales. Por ejemplo, la uniformidad de las estructuras no cristalinas elimina los bordes de grano asociados a los metales policristalinos típicos. El resultado es una resistencia mecánica inusualmente alta y una excelente resistencia a la corrosión. En la Figura 4.24 se presenta un modelo útil para visualizar la estructura de un metal amorfo: el **modelo de Bernal**[7], que se obtiene al trazar líneas entre los centros de los átomos adyacentes. Los poliedros resultantes pueden compararse con los de la estructura de borde de grano de la Figura 4.21. En un sólido completamente no cristalino, los poliedros tienen forma irregular y carecen de una disposición repetitiva.

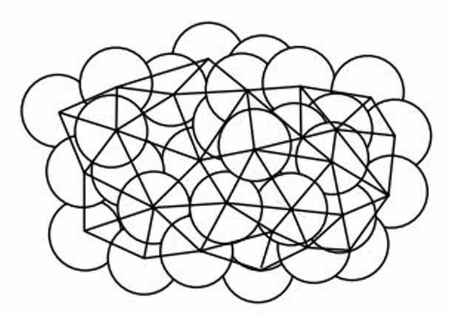


Figura 4.24. Modelo de Bernal de la estructura de un metal amorfo. La disposición irregular de los átomos está representada por un conjunto de poliedros conectados. Cada poliedro se obtiene trazando líneas rectas entre los centros de átomos adyacentes. Estos poliedros son equivalentes a los utilizados para modelizar la estructura de borde de grano de la Figura 4.21. En el sólido no cristalino, los poliedros no son repetitivos.

En este punto podría ser injusto continuar empleando el término *imperfecto* como una descripción general de los sólidos no cristalinos. La estructura de Zachariasen (Figura 4.23b) es uniforme y «perfectamente» aleatoria. Pueden definirse imperfecciones como impurezas químicas en relación a la estructura uniforme no cristalina, como se ve en la Figura 4.25. La adición de iones Na^+ a los vidrios de silicato aumenta sustancialmente la conformabilidad del material en el estado líquido superenfriado (es decir, se reduce la viscosidad).

Finalmente, el estado del arte en el conocimiento de la estructura de los sólidos no cristalinos viene representado por la Figura 4.26, donde se muestra la disposición no aleatoria de los iones modificadores de Ca^{2+} en un vidrio CaO-SiO_2. De hecho, lo que se ve en la Figura 4.26 son los octaedros adyacentes, en lugar de los iones Ca^{2+}. Cada ion Ca^{2+} está coordinado con seis iones O^{2-} en un octaedro perfecto. En este caso, los octaedros tienden a disponerse regularmente, compartiendo aristas. Existe un gran contraste entre esta disposición y la distribución aleatoria de los iones Na^+ de la Figura 4.25. La evidencia de un **orden de medio alcance** en el estudio representado por la Figura 4.26 confirma las antiguas teorías de la existencia de una tendencia al orden estructural en el rango medio de unos pocos nanómetros, entre el conocido orden de corto alcance de los tetraedros de sílice y la aleatoriedad del largo alcance en la unión irregular de estos tetraedros. En la práctica, el modelo de red aleatoria de la Figura 4.23b resulta adecuado para describir el SiO_2 en estado vítreo. Sin embargo, el orden de medio alcance, como el de la Figura 4.26, probablemente se presenta en los vidrios comunes que contienen cantidades significativas de modificadores, como Na_2O y CaO.

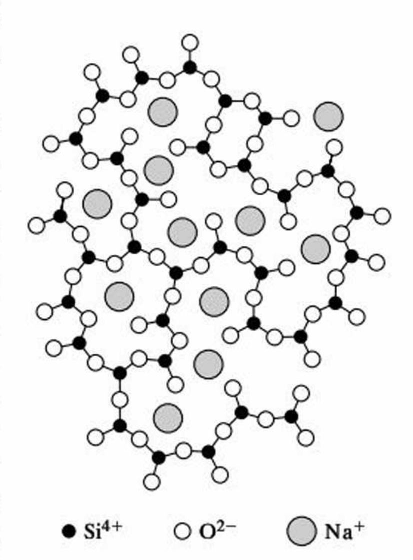


Figura 4.25. Una impureza química como el Na^+ es un modificador del vidrio, pues rompe la red aleatoria y deja iones oxígeno sin que actúen como puente. [De B. E. Warren, *J. Am. Ceram. Soc. 24*, 256 (1941).]

[7] John Desmond Bernal (1901-1971), físico británico, fue uno de los pioneros en la cristalografía de rayos X, pero quizá es más recordado por sus descripciones sistemáticas de la estructura irregular de los líquidos.

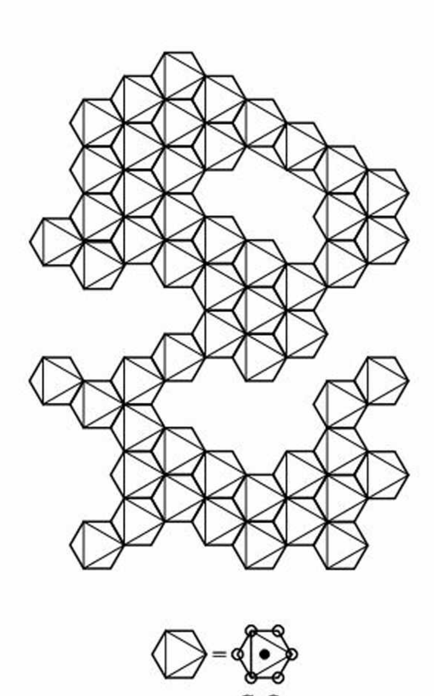


Figura 4.26. Representación esquemática del orden de medio alcance en el vidrio CaO-SiO_2. La compartición de las aristas de los octaedros de CaO_6 se ha identificado mediante experimentos con difracción de neutrones. [De P. H. Gaskell, *et al.*, *Nature 350*, 675 (1991).]

EJEMPLO 4.7

El empaquetamiento atómico aleatorio en los metales amorfos (como, por ejemplo, en la Figura 4.24) generalmente no produce una caída en la densidad mayor del 1 por ciento, en comparación con la estructura cristalina de la misma composición. Calcúlese el factor de empaquetamiento atómico de una lámina delgada y amorfa de níquel, cuya densidad es de 8.84 g/cm^3.

SOLUCIÓN

En el Apéndice 1 se indica que la densidad normal del níquel (en estado cristalino) es de 8.91 g/cm^3. El factor de empaquetamiento atómico en la estructura fcc es 0.74 (*véase* la Sección 3.2). Por tanto, el factor de empaquetamiento atómico para el níquel amorfo sería

$$\text{APF} = (0.74) \times \frac{8.84}{8.91} = 0.734.$$

PROBLEMA 4.7

Estímese el factor de empaquetamiento atómico del silicio amorfo si su densidad se reduce un 1 por ciento respecto de la del estado cristalino. (Revísese el Ejemplo 3.6.)

4.6. MICROSCOPÍA

En la Figura 4.18 se mostró un ejemplo de una inspección experimental bastante común e importante de un material para ingeniería, una fotografía de la estructura granular tomada con un **microscopio óptico**. De hecho, el primer examen de ese tipo, realizado por H. C. Sorby en 1863, está considerado como el comienzo de la ciencia de la metalurgia e, indirectamente, como el origen de la ciencia e ingeniería de materiales. Los estudiantes de ingeniería están lo suficientemente familiarizados con el microscopio óptico desde los cursos previos para que no sea necesario realizar aquí una descripción especial. En cambio, sí será preciso considerar un instrumento de inspección más reciente, el microscopio electrónico. En la Sección 3.7 se describió la difracción de rayos X como una herramienta estandarizada para determinar la estructura cristalina. Ahora se verá que los microscopios electrónicos se han convertido, en las últimas décadas, en herramientas estándar para caracterizar los aspectos microestructurales que se han visto en este capítulo. Se comenzará

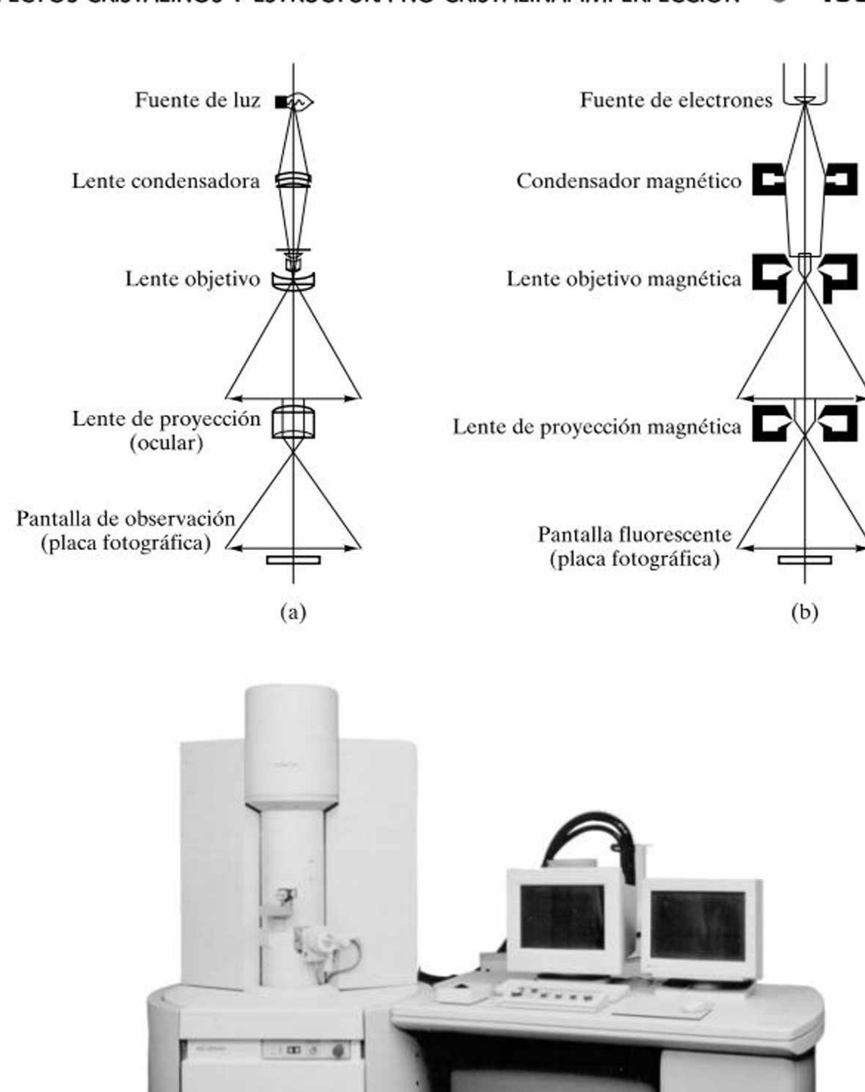


Figura 4.27. Semejanza en el diseño de (a) un microscopio óptico y (b) un microscopio electrónico de transmisión (TEM). El microscopio electrónico utiliza solenoides para producir lentes magnéticas en lugar de las lentes de vidrio del microscopio óptico. (De G. Thomas, *Transmission Electron Microscopy of Metals,* John Wiley & Sons, Inc., NY, 1962.) (c) Microscopio electrónico de transmisión comercial. (Cortesía de Hitachi Scientific Instruments.)

por describir los dos tipos de microscopios electrónicos principales, el de transmisión y el de barrido.

El **microscopio electrónico de transmisión** (TEM, *transmission electron microscope*) tiene un diseño similar al de un microscopio óptico convencional, con la salvedad de que, en lugar de trabajar con un haz de luz focalizado por lentes de vidrio, se trabaja con un haz de electrones focalizado por lentes electromagnéticas (Figura 4.27). Esto es posible gracias a la naturaleza ondulatoria del electrón (*véase* la Sección 2.1). Para un microscopio electrónico de transmisión típico, que

trabaje a un voltaje constante de 100 keV, el haz de electrones tiene una longitud de onda monocromática, λ, de 3.7×10^{-3} nm, es decir, cinco órdenes de magnitud inferior a la longitud de onda de la luz visible (de 400 a 700 nm) utilizada en la microscopía óptica. Como consecuencia, en la microscopía electrónica de transmisión aumenta la resolución, pudiendo apreciarse detalles microestructurales de tamaño sustancialmente menor que en el caso de la microscopía óptica. Al trabajar con un microscopio óptico, se pueden conseguir aproximadamente hasta 2000× aumentos (lo que corresponde a una resolución de las dimensiones estructurales en torno a los 0.25 μm), mientras que con un microscopio electrónico de transmisión se alcanzan fácilmente los 100 000× aumentos (que corresponde a una resolución de aproximadamente 1 nm). La imagen en la microscopía electrónica de transmisión es el resultado de un *contraste de difracción* (Figura 4.28). La muestra de material está orientada de forma que parte del haz se transmite y parte se difracta. Cualquier variación local de la regularidad cristalina provocará que una fracción diferente de la intensidad del haz sea «difractada hacia el exterior», produciendo una variación luminosa en una pantalla de visualización situada en la base del microscopio. Aunque no es posible identificar defectos puntuales aislados, el campo de deformación que aparece alrededor de una pequeña dislocación formada por condensación de defectos puntuales (átomos intersticiales o vacantes), sí puede verse fácilmente (Figura 4.29a). Una aplicación muy extendida del microscopio electrónico de transmisión es la identificación de diversas estructuras de dislocaciones (por ejemplo, la Figura 4.29b). También es posible obtener imágenes de la estructura de los bordes de grano (Figura 4.29c).

El **microscopio electrónico de barrido** (SEM, *scanning electron microscope*) que se presenta en la Figura 4.30 obtiene imágenes estructurales por un método totalmente diferente al del microscopio electrónico de transmisión. En el de barrido lo que se hace es barrer la superficie de la muestra repetidas veces con un haz de electrones muy estrecho (≈ 1 μm de diámetro). Ligeras variaciones en la topografía de la superficie producen grandes variaciones en la intensidad del haz de

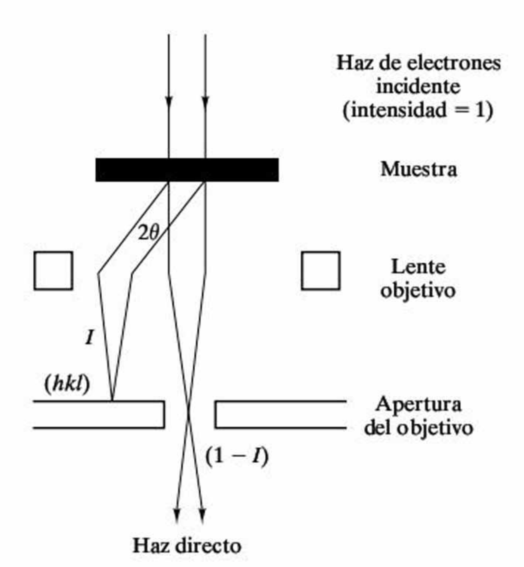


Figura 4.28. La base de la formación de la imagen en el TEM es el contraste de difracción. Las diferencias estructurales en la muestra hacen que diferentes fracciones (i) del haz incidente sean difractadas hacia el exterior, produciendo variaciones luminosas en una pantalla de observación. (De G. Thomas, *Transmission Electron Microscopy of Metals*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1962.)

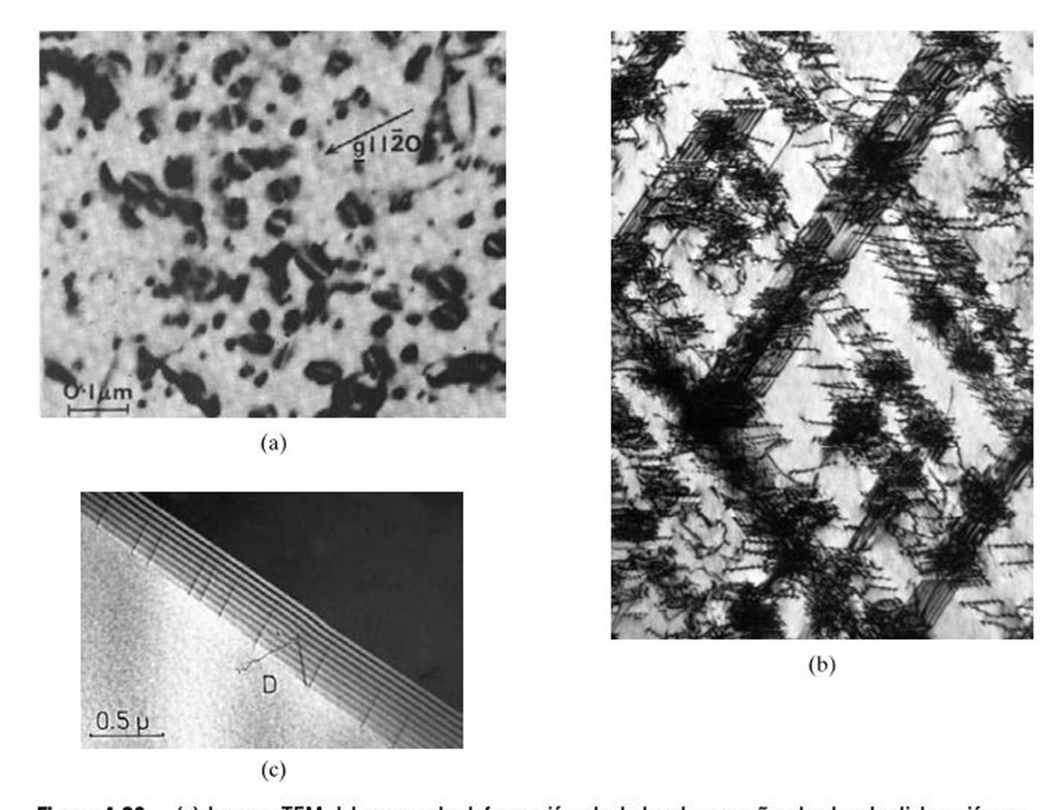
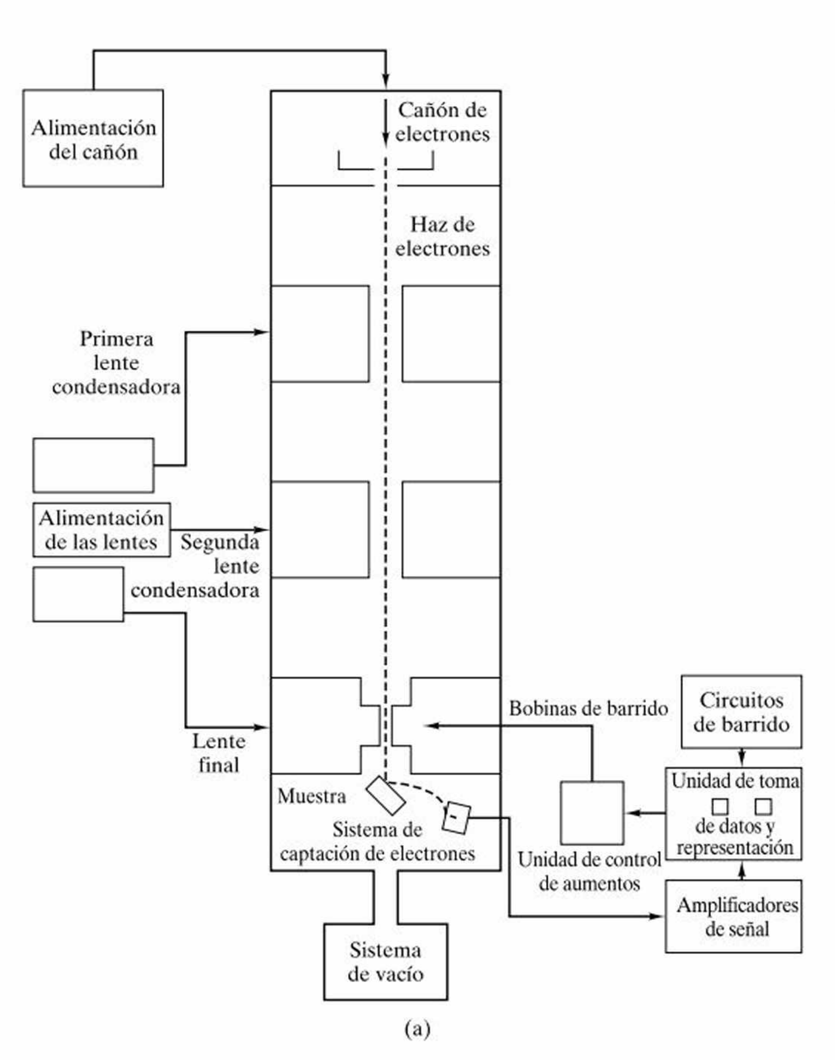


Figura 4.29. (a) Imagen TEM del campo de deformación alrededor de pequeños bucles de dislocación en una aleación de circonio. Estos bucles de dislocación son el resultado de una concentración de defectos puntuales (átomos intersticiales o vacantes) tras irradiar con neutrones el material. (b) Bosque de dislocaciones en un acero inoxidable según se observa mediante TEM. (c) Imagen TEM de un borde de grano. Las líneas paralelas identifican el borde. Con la letra «D» se ha señalado una dislocación que intersecta ese borde de grano. [(a) De A. Riley y P. J. Grundy, *Phys. Status Solidi (a) 14,* 239 (1972). (b) Cortesía de Chuck Echer, Lawrence Berkeley National Laboratory, National Center for Electron Microscopy. (c) De P. H. Pumphrey y H. Gleiter, *Philos. Mag. 30,* 593 (1974).]

electrones secundarios —electrones expulsados de la superficie del material por la fuerza de la colisión con los *electrones primarios* del haz de electrones—. La señal del haz de electrones secundarios se observa en una pantalla de televisión, cuyo tiempo de barrido está sincronizado con el del haz de electrones que barre la superficie de la muestra. La amplificación que es posible obtener con el SEM está limitada por el diámetro del haz de electrones, y es muchísimo mayor que la que proporciona un microscopio óptico, pero inferior a la que es posible obtener con un TEM. Lo importante de la imagen proporcionada por este microscopio es que parece una imagen visual de la pieza tridimensional. Por ejemplo, un pequeño fragmento de roca lunar (Figura 4.31) tiene claramente una forma esférica. El microscopio electrónico de barrido es especialmente útil para realizar inspecciones de bordes de grano. La Figura 4.32 revela esta estructura en la superficie de fractura de un metal. La profundidad de campo del SEM permite observar esta superficie irregular. El microscopio óptico exige superficies planas y pulidas (por ejemplo, la Figura 4.18). Además de lo conveniente de no tener que pulir la muestra,



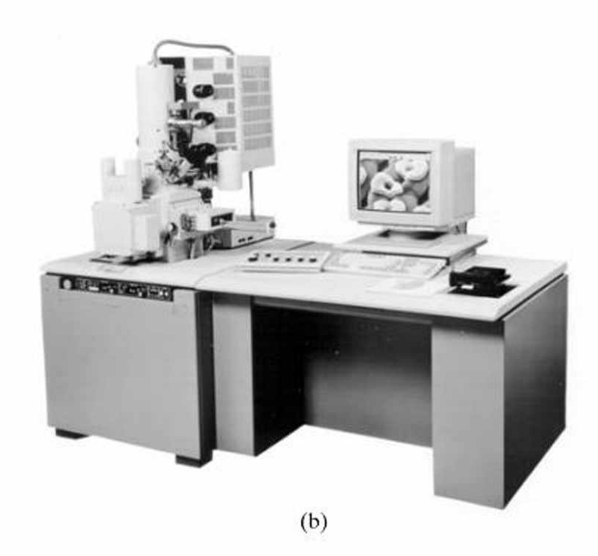


Figura 4.30. (a) Esquema del diseño de un microscopio electrónico de barrido (SEM). (De V. A. Phillips, *Modern Metallographic Techniques and Their Applications*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1971.) (b) Microscopio electrónico de barrido comercial. (Cortesía de Hitachi Scientific Instruments.)

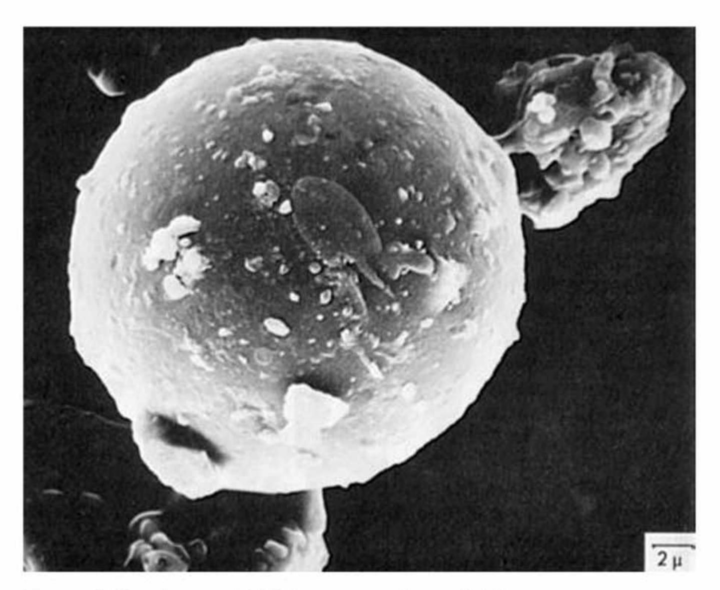


Figura 4.31. Imagen SEM de una roca lunar de 23 μm de diámetro, de la misión del Apollo 11. El SEM proporciona una imagen con profundidad, a diferencia de los microscopios ópticos (por ejemplo, la Figura 4.18). La forma esférica indica un proceso de fusión previo. (De V. A. Phillips, *Modern Metallographic Techniques and Their Applications,* John Wiley & Sons, Inc., NY, 1971.)

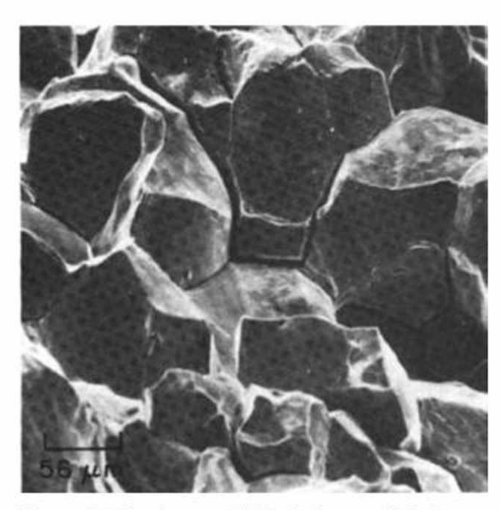


Figura 4.32. Imagen SEM de la superficie de fractura de un metal (acero inoxidable 304), a 180 × aumentos. (De *Metals Handbook*, 8th ed., Vol. 9: *Fractography and Atlas of Fractographs*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1974.)

esa superficie de fractura irregular puede revelar mucha información acerca de la naturaleza del mecanismo de fractura. Por otra parte, el SEM también permite monitorizar variaciones en la composición química a escala microestructural, como se ve en la Figura 4.33. Además de producir electrones secundarios, el haz de electrones incidente del microscopio electrónico de barrido genera rayos X de longitud de onda característica que permiten identificar la composición elemental del material de estudio.

El microscopio electrónico de transmisión convencional se utiliza para obtener imágenes de características microestructurales. Se han visto varios ejemplos y, como se indicó anteriormente, la resolución está en torno a 1 μm. Los refinamientos más sofisticados de estos instrumentos pueden aumentar la resolución un orden de magnitud, obteniéndose lo que se denomina un **microscopio electrónico de resolución atómica**. Las micrografías presentadas al inicio de los Capítulos 3 y 4 son dos ejemplos de microscopía de resolución atómica.

En los últimos años se ha diseñado un microscopio radicalmente distinto, que permite observar el empaquetamiento de los átomos en la superficie de un sólido. El **microscopio de efecto túnel** (STM, *scanning tunneling microscope*) es el primero de una nueva familia de instrumentos capaces de proporcionar imágenes directas de la disposición de los átomos individuales. (Por contraste, las imágenes de microscopía de resolución atómica, como la micrografía del inicio del capítulo, representan un «promedio» de varias capas de átomos adyacentes dentro del espesor

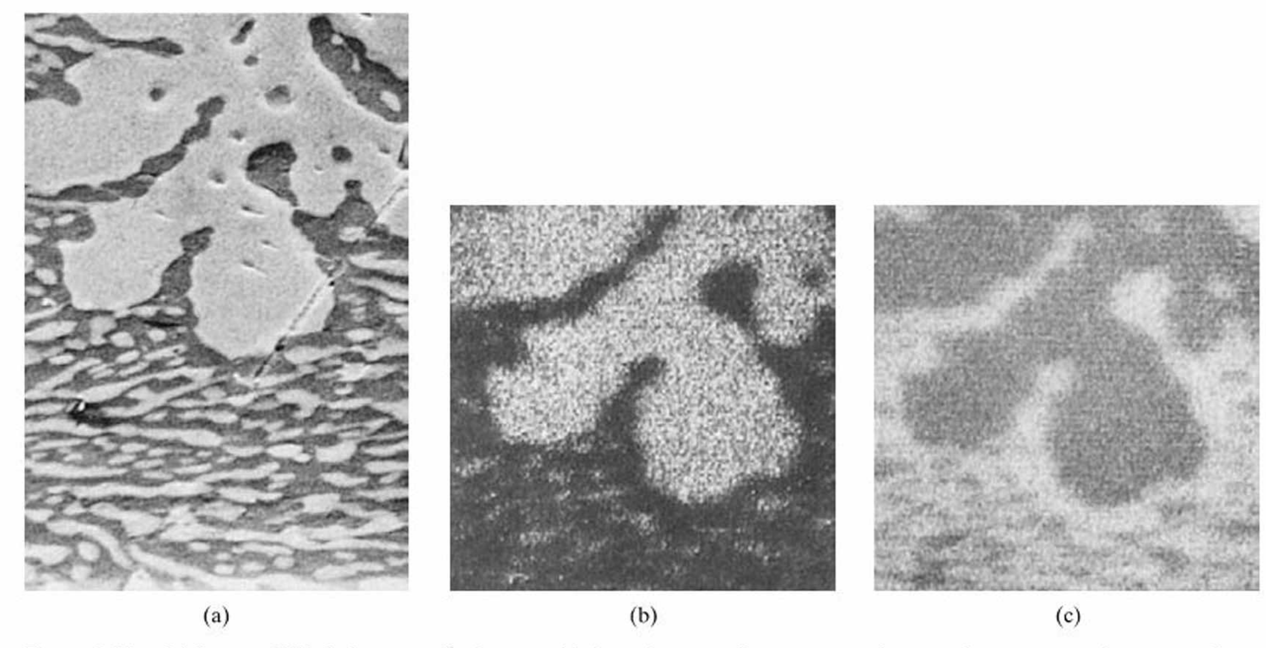


Figura 4.33. (a) Imagen SEM de la topografía de una soldadura plomo-estaño, con zonas ricas en plomo y zonas ricas en estaño. (b) Mapa del mismo área mostrada en (a) en el que se indica la distribución de plomo (zona de color claro) en la microestructura. El área más clara corresponde a zonas que emiten la radiación X característica del plomo al incidir sobre ellas el haz electrónico de barrido. (c) Mapa similar de la distribución de estaño (área de color más claro) en la microestructura. [De J. B. Bindell, *Advanced Materials and Processes 143*, 20 (1993).]

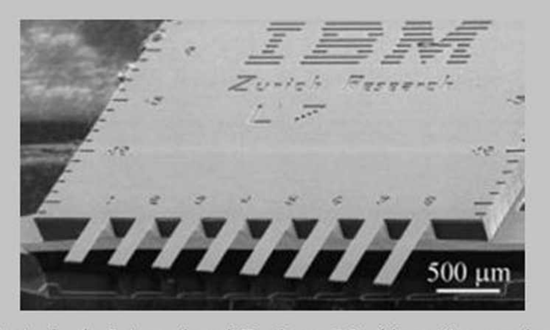
EL MUNDO MATERIAL

Nanotecnología

Cuando el Presidente Clinton ensalzó el potencial de la *nanotecnología* en su Discurso sobre el Estado de la Unión en el año 2000, introdujo un nuevo y excitante concepto científico para gran parte del público general. Como respuesta, los científicos e ingenieros de materiales saludaron el reconocimiento público de un campo al que ellos han dedicado su atención durante años. Muchas de las características estructurales del Capítulo 4 entran en el rango de 1 a 100 nm, lo que ahora se define como *nanoescala*. En la práctica, la nanotecnología generalmente significa algo más que la simple observación de características en este intervalo de tamaños; por el contrario, implica el control de dichas características desde el punto de vista funcional en el diseño en ingeniería.

El concepto de desarrollo de la ciencia e ingeniería a escala nanométrica se originó con una famosa conferencia del físico Richard Feynman en 1959 titulada «There's a Plenty Room at the Bottom». Los esfuerzos pioneros subsiguientes incluían la obtención de imágenes a escala atómica y la nanofabricación, y justificaban el estímulo presidencial en el año 2000, manifestado en la U.S. National Nanotechnology Initiative, así como esfuerzos similares en Europa y en Japón. A continuación se presenta un ejemplo de nanotecnología [esto es, ménsulas, a escala nanométrica, similares a las empleadas en el microscopio de fuerzas atómicas (AFM) introducido en la Sección 4.6]. Como se ha indicado, la aguda sonda del AMF se sitúa sobre una delgada ménsula, de forma parecida

a la aguja de fonógrafo a pequeña escala, al estilo de un antiguo tocadiscos. Estas ménsulas han ido evolucionando hacia una escala cada vez más fina, siendo los investigadores del IBM Zurich Research Laboratory, lugar de nacimiento del microscopio a escala atómica, quienes han marcado las pautas. En el caso que se muestra aquí, las ménsulas tienen 500 nm de longitud por 100 nm de ancho, y se utilizan para medir la desviación de ménsulas recubiertas por cadenas de ADN cuando se hallan en presencia de otras moléculas de ADN. De esta manera, las ménsulas recubiertas actúan como sondas sensibles para secuencias de ADN específicas, una importante aplicación para el campo de la biotecnología.



(Cortesía de International Business Machines Corporation. Prohibido su uso sin autorización.)

Los científicos e ingenieros de materiales generalmente se hallan interesados en algo más que en crear espectaculares dispositivos a escala atómica. Como se vio en el Capítulo 1, la relación entre estructura y propiedades es una piedra angular de la ciencia e ingeniería de materiales. La importancia de la nanoescala en esta relación es cada vez más evidente para los investigadores. Las propiedades mecánicas, especialmente la resistencia, pueden aumentar significativamente manteniendo el tamaño de grano por debajo de 100 nm. En el Capítulo 17 se verá que los pozos y los puntos cuánticos a escala nanométrica pueden proporcionar velocidades de operación excepcionalmente elevadas en dispositivos semiconductores. Otros investigadores han visto que los puntos cuánticos también proporcionan propiedades ópticas únicas. En general, el progreso continuado en la miniaturización de circuitos integrados, como se indica en el Capítulo 17, requiere el paso de la escala micrométrica a la escala nanométrica.

de una muestra delgada). El nombre del microscopio de efecto túnel procede del barrido según los ejes *x-y*, de una punta metálica muy aguda sobre la superficie de una muestra conductora, lo que produce una corriente eléctrica medible originada por el paso de electrones, por *efecto túnel*, desde la superficie más cercana del material hasta la punta metálica. En el caso de distancias de separación entre la punta metálica y la superficie en torno a los 0.5 nm, una desviación aplicada de decenas de milivoltios produce intensidades de corriente de varios nanoamperios. Lo que se hace es ajustar continuamente la distancia vertical (dirección *z*) desde la punta de la aguja a la superficie para mantener una corriente de túnel constante. De esta manera se puede obtener la topografía de la superficie a lo largo de la trayectoria descrita por la aguja (Figura 4.34).

Finalmente, el **microscopio de fuerzas atómicas** (AMF, *atomic-force microscope*) es un derivado del SEM. Este microscopio está basado en la idea de que una superficie atómica debería poder observarse utilizando una fuerza del mismo modo que una corriente. Esta hipótesis se confirmó al demostrar que puede construirse una pequeña viga en voladizo con una constante elástica menor que la constante elástica entre átomos adyacentes (Figura 4.35). Por ejemplo, la constante de fuerza interatómica es normalmente 1 N/m, valor similar al de una hoja de aluminio común de 4 mm de longitud y 1 mm de ancho. Esta equivalencia mecánica

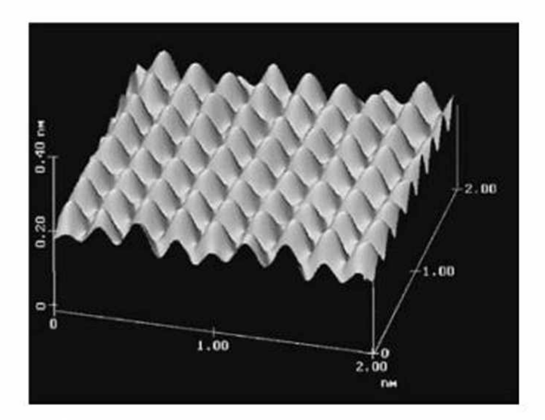


Figura 4.34. Micrografía de efecto túnel de un defecto correspondiente a un átomo intersticial en la superficie del grafito. [De T. L. Altshuler, *Advanced Materials and Processes 140*, 18 (1991).]

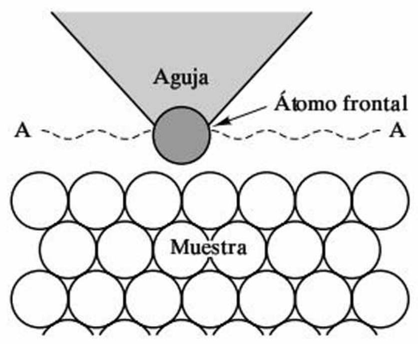


Figura 4.35. Esquema del principio mediante el que opera la aguja de un microscopio de efecto túnel (STM) o un microscopio de fuerzas atómicas (AFM). La afilada aguja va siguiendo el contorno A-A a medida que mantiene bien una corriente de túnel constante (en el STM), bien una fuerza constante (en el AFM). El STM requiere una muestra conductora, mientras el AFM también permite inspeccionar aislantes.

permite obtener imágenes mediante una punta muy aguda, tanto de materiales conductores como de materiales no conductores. (El microscopio de efecto túnel está limitado a materiales con un nivel de conductividad significativo.)

EJEMPLO 4.8

El contraste de imagen en el microscopio electrónico de transmisión es el resultado de la difracción de electrones. ¿Cuál es el ángulo de difracción en el caso de que un haz de electrones con una energía de 100 keV ($\lambda = 3.7 \times 10^{-3}$ nm) sea difractado por los planos (111) de una muestra de aluminio?

SOLUCIÓN

Volviendo a la ley de Bragg de la Sección 3.7, se obtiene

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta.$$

Para $n = 1$ (es decir, considerando la difracción de primer orden),

$$\theta = \operatorname{arcsen} \frac{\lambda}{2d}.$$

Según el Ejemplo 3.21,

$$d_{111} = \frac{0.404 \text{ nm}}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = 0.234 \text{ nm},$$

lo que proporciona

$$\theta = \operatorname{arcsen} \frac{3.7 \times 10^{-3} \text{ nm}}{2 \times 0.234 \text{ nm}} = 0.453^{\circ}.$$

El ángulo de difracción (2θ), definido en la Figura 3.36, es entonces

$$2\theta = 2(0.453^\circ) = 0.906^\circ.$$

Nota. Este pequeño ángulo característico de la difracción de electrones puede compararse con el mayor ángulo característico (38.6°) para la difracción de rayos X del mismo sistema, representado en la Figura 3.39.

PROBLEMA 4.8

En el Ejemplo 4.8 se calculó el ángulo de difracción (2θ) para electrones de 100 keV difractados por planos (111) del aluminio. ¿Cuál sería el ángulo de difracción para **(a)** los planos (200) y **(b)** los planos (220)?

RESUMEN

Ningún material real es tan perfecto como podrían indicar las descripciones estructurales del Capítulo 3. Siempre hay alguna contaminación en forma de solución sólida. Cuando los átomos de impureza, o soluto, son similares a los átomos del disolvente, se forma una solución sólida sustitucional, en la que los átomos de impureza se sitúan en posiciones de la red. Cuando el átomo de soluto es lo bastante pequeño para ocupar espacios abiertos entre átomos adyacentes en la estructura cristalina, se forma una solución sólida intersticial. En la formación de soluciones sólidas en materiales iónicos, debe tenerse en cuenta la neutralidad de carga del material como un todo.

Los defectos puntuales pueden ser la falta de átomos o iones (vacantes) o átomos o iones extras (intersticiales). En el caso de defectos puntuales en compuestos iónicos, debe mantenerse localmente la neutralidad de carga.

Los defectos lineales, o dislocaciones, corresponden a un plano extra de átomos situado en lo que de otra manera sería un cristal perfecto. Aunque las estructuras de dislocaciones pueden ser complicadas, pueden caracterizarse mediante un parámetro sencillo, el vector de Burgers.

Los defectos de superficie incluyen cualquier superficie que rodee a una estructura cristalina. Las maclas dividen la estructura en dos regiones que son imagen especular una de otra. La superficie exterior tiene una estructura característica que involucra un elaborado sistema de capas. La característica microestructural predominante de muchos materiales para ingeniería es la estructura de grano, en la que cada grano es una región con una determinada orientación de la estructura cristalina. Para cuantificar esta estructura se utiliza un número de tamaño de grano (G). La estructura de la zona de desajuste entre granos adyacentes (es decir, el borde de grano) depende de la orientación relativa entre los granos.

Los sólidos no cristalinos, a escala atómica, carecen de cualquier orden de largo alcance (LRO), pero pueden presentar un orden de corto alcance (SRO) asociado a los bloques estructurales básicos, como los tetraedros SiO_4^{4-}. En relación a una estructura perfectamente aleatoria, pueden definirse soluciones sólidas de la

misma manera que se hace en el caso de estructuras perfectamente cristalinas. Recientemente se ha visto que existe un orden de medio alcance en la distribución de los iones modificadores, como el Na^{+} y el Ca^{2+}, en los vidrios de silicato.

La microscopía óptica y electrónica son poderosas herramientas para la observación del orden y desorden estructural. El microscopio electrónico de transmisión (TEM) utiliza el contraste de difracción para obtener aumentos muy elevados (por ejemplo, 100 000×). El microscopio electrónico de barrido (SEM) produce imágenes de apariencia tridimensional de características microestructurales tales como superficies de fractura. También puede estudiarse la composición química a nivel microestructural analizando la emisión característica de rayos X. El estado del arte en el diseño de microscopios electrónicos de transmisión viene representado por el microscopio electrónico de resolución atómica. Un nuevo y revolucionario diseño ha conducido al microscopio de efecto túnel (STM) y al microscopio de fuerzas atómicas (AFM), que proporcionan imágenes directas de la disposición de los átomos individuales.

TÉRMINOS CLAVE

átomo intersticial
borde de grano
borde de grano de ángulo pequeño
borde de subgrano
compuesto no estequiométrico
defecto de Frenkel
defecto de Schottky
defecto de superficie
defecto lineal
defecto puntual
dislocación
dislocación de borde
dislocación de borde de grano (GBD)
dislocación helicoidal
dislocación mixta
disolvente
grano
intersticial
macla
metal amorfo
microscopio de fuerzas atómicas (AMF)
microscopio electrónico de barrido (SEM)
microscopio electrónico de efecto túnel (STM)
microscopio electrónico de resolución atómica
microscopio electrónico de transmisión (TEM)
microscopio óptico
modelo de Bernal
modelo de Hirth-Pound
modelo de Zachariasen
número de tamaño de grano
orden de corto alcance
orden de largo alcance
orden de medio alcance
posiciones de red coincidentes (CSL)
reglas de Hume-Rothery
semiconductor amorfo
sólido no cristalino
solución sólida
solución sólida aleatoria
solución sólida intersticial
solución sólida ordenada
solución sólida sustitucional
soluto
teoría de red aleatoria
vacante
vector de Burgers
vidrio de óxido

REFERENCIAS

Chiang, Y., D. P. Birnie III y **W. D. Kingery,** *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1997.

Hull, D., y **D. J. Bacon,** *Introduction to Dislocations*, 4th ed., Butterworth-Heinemann, Boston, MA, 2001.

Williams, D. B., A. R. Pelton y **R. Gronsky,** Eds., *Images of Materials*, Oxford University Press, NY, 1992. Un bello y explicativo ejemplo de las herramientas microscópicas disponibles para la caracterización de materiales.

PROBLEMAS

Sección 4.1 • La solución sólida: imperfección química

4.1. En el Capítulo 9 se mostrará el diagrama de fase del sistema Al-Cu, que indica que entre estos dos metales existe solubilidad parcial. ¿Qué reglas de Hume-Rothery se incumplen en el caso del sistema Al-Cu? (Para los datos de electronegatividad referentes a la regla tres, consúltese la Figura 2.21.)

4.2. En el caso del sistema Al-Mg, cuyo diagrama de fase en el Capítulo 9 muestra que presentan solubilidad parcial, ¿cuáles son las reglas de Hume-Rothery que no se cumplen? (*Véase* el Problema 4.1.)

4.3. En el caso del sistema Cu-Zn, cuyo diagrama de fase en el Capítulo 9 muestra que presentan solubilidad parcial, ¿cuáles son las reglas de Hume-Rothery que no se cumplen? (*Véase* el Problema 4.1.)

4.4. En el caso del sistema Pb-Sn, cuyo diagrama de fase en el Capítulo 9 muestra que presentan solubilidad parcial, ¿cuáles son las reglas de Hume-Rothery que no se cumplen? (*Véase* el Problema 4.1.)

4.5. Dibújese la disposición de los átomos en el plano (111) de la red ordenada de la aleación $AuCu_3$, que se ve en la Figura 4.3. (Represéntese un área con una altura de al menos cinco átomos y una anchura de al menos cinco átomos.)

4.6. Dibújese la disposición de los átomos en el plano (110) de la red ordenada de la aleación $AuCu_3$, que se muestra en la Figura 4.3. (Represéntese un área con una altura de al menos cinco átomos y una anchura de al menos cinco átomos.)

4.7. Dibújese la disposición de los átomos en el plano (200) de la red ordenada de la aleación $AuCu_3$, que se muestra en la Figura 4.3. (Represéntese un área con una altura de al menos cinco átomos y una anchura de al menos cinco átomos.)

4.8. ¿Cuáles son los puntos equivalentes para la red ordenada del $AuCu_3$ (Figura 4.3)? (*Véase* para ello el Problema 3.56.)

4.9. Aunque las reglas de Hume-Rothery se aplican estrictamente sólo a los metales, el concepto de semejanza de los cationes se corresponde con la solubilidad total del NiO en MgO (Figura 4.5). Calcúlese en este caso la diferencia porcentual entre el tamaño de los cationes.

4.10. Calcúlese la diferencia porcentual entre el tamaño de los cationes para el Al_2O_3 en MgO (Figura 4.6), un sistema que no presenta solubilidad total.

4.11. Calcúlese el número de vacantes Mg^{2+} producidas por la disolución de 1 mol de Al_2O_3 en 99 moles de MgO (*véase* la Figura 4.6).

4.12. Calcúlese el número de vacantes Fe^{2+} en 1 mol de $Fe_{0.95}O$ (*véase* la Figura 4.7).

4.13. En la Parte III del libro se verán con especial interés los semiconductores «dopados», en los que se añaden pequeños niveles de impurezas a un semiconductor esencialmente puro con el fin de obtener las propiedades eléctricas deseadas. Para el silicio con 5×10^{21} átomos de aluminio por metro cúbico en solución sólida, calcúlese **(a)** el porcentaje atómico de átomos de aluminio y **(b)** el porcentaje en peso de átomos de aluminio.

4.14. Para 5×10^{21} átomos de aluminio/m^3 en solución sólida en germanio, calcúlese **(a)** el porcentaje atómico de átomos de aluminio y **(b)** el porcentaje en peso de átomos de aluminio.

4.15. Para 5×10^{21} átomos de fósforo/m^3 en solución sólida en silicio, calcúlese **(a)** el porcentaje atómico de átomos de fósforo y **(b)** el porcentaje en peso de átomos de fósforo.

4.16. Una forma de determinar un modelo para los defectos estructurales (como en la Figura 4.6 para una solución sólida de Al_2O_3 en MgO) es realizar cuidadosas medidas de densidad. ¿Cuál sería el cambio porcentual en la densidad en el caso de una solución sólida de Al_2O_3 en MgO, con un 5 por ciento atómico de Al_2O_3 (en comparación con el MgO puro, libre de defectos)?

Sección 4.2 • Defectos puntuales: imperfecciones de dimensión cero

4.17. Calcúlese la densidad de posiciones vacantes (en m^{-3}) en un monocristal de silicio si la fracción de posiciones vacantes es de 1×10^{-7}.

4.18. Calcúlese la densidad de posiciones vacantes (en m^{-3}) en un monocristal de germanio si la fracción de posiciones vacantes es de 1×10^{-7}.

4.19. Calcúlese la densidad de pares de Schottky (en m^{-3}) en MgO si la fracción de posiciones vacantes es de 5×10^{-6}. (La densidad del MgO es 3.60 Mg/m^3.)

4.20. Calcúlese la densidad de pares de Schottky (en m^{-3}) en CaO si la fracción de posiciones vacantes es de 5×10^{-6}. (La densidad del CaO es 3.45 Mg/m^3.)

Sección 4.3 • Defectos lineales, o dislocaciones: imperfecciones unidimensionales

4.21. La energía necesaria para generar una dislocación es proporcional al cuadrado de la longitud del vector de Burgers, $|\mathbf{b}|^2$. Esto significa que las dislocaciones más estables (de menor energía) tienen la longitud mínima, $|\mathbf{b}|$. Para la estructura metálica bcc, calcúlense (en relación a $E_{\mathbf{b}=[111]}$) las energías de dislocación para **(a)** $E_{\mathbf{b}=[110]}$ y **(b)** $E_{\mathbf{b}=[100]}$.

4.22. Los comentarios del Problema 4.21 también se aplican a una estructura metálica fcc. Calcúlense (en relación con $E_{\mathbf{b}=[110]}$) las energías de dislocación para **(a)** $E_{\mathbf{b}=[111]}$ y **(b)** $E_{\mathbf{b}=[100]}$.

4.23. Los comentarios del Problema 4.21 también se aplican a una estructura metálica hcp. Calcúlense (en relación con $E_{\mathbf{b}=[11\bar{2}0]}$) las energías de dislocación para **(a)** $E_{\mathbf{b}=[1\bar{1}00]}$ y **(b)** $E_{\mathbf{b}=[0001]}$.

• 4.24. En la Figura 4.14 se muestra cómo el vector de Burgers puede ser dividido en parciales. El vector de Burgers para un metal fcc puede dividirse en dos parciales. **(a)** Dibújense las parciales en relación a la dislocación completa, y **(b)** identifíquese la magnitud y orientación cristalográfica de cada cristal.

Sección 4.4 • Defectos de superficie: imperfecciones bidimensionales

4.25. Determínese el número de tamaño de grano, G, para la microestructura de la Figura 4.18. (Téngase en mente que la respuesta precisa dependerá de la elección del área de muestreo.)

4.26. Calcúlese el número de tamaño de grano para las microestructuras de las Figuras 1.20a y 1.20c sabiendo que las micrografías están tomadas a 160 × y 330 × aumentos, respectivamente.

4.27. Empleando la Ecuación 4.2, estímese el diámetro de grano medio de las Figuras 1.20a y 1.20c utilizando «líneas aleatorias» que corten a través de la diagonal de cada figura desde el vértice inferior izquierdo al vértice superior derecho. (*Véase* el Problema 4.26 para conocer los aumentos de las fotografías.)

• 4.28. Obsérvese en la Figura 4.21 que las regiones cristalinas en la estructura fcc están representadas por una estructura repetitiva de poliedros. Se trata de una alternativa para la configuración usual de la celda unidad. En otras palabras, la estructura fcc puede representarse también mediante un apilamiento de poliedros regulares que llenan todo el espacio (tetraedros y octaedros en una proporción de 2:1). **(a)** Represéntese un tetraedro típico (figura de cuatro lados) en perspectiva, como en la Figura 3.5a. **(b)** Análogamente, dibújese un octaedro típico (figura de ocho lados). (*Véase* también el Problema 3.63.)

4.29. Como está implícito en el texto, demuéstrese que el ángulo de inclinación entre dos redes adyacentes, para una frontera Σ5, viene definido por $\theta = 2\tan^{-1}(1/3)$. (*Sugerencia:* La mejor opción es rotar dos redes cuadradas superpuestas un ángulo de 36.9° alrededor de un punto común dado, y tener en cuenta la dirección correspondiente a la mitad del ángulo de rotación.)

4.30. Demuéstrese que el ángulo de inclinación entre dos redes adyacentes, para un borde de grano Σ13, está definido por $\theta = 2\tan^{-1}(1/5) = 22.6°$. (*Véase* el Problema 4.29.)

Sección 4.5 • Sólidos no cristalinos: imperfecciones tridimensionales

4.31. La Figura 4.23b es un esquema útil para el vidrio B_2O_3, compuesto por anillos de triángulos BO_3^{3-}. Para apreciar que la estructura de este vidrio es una estructura abierta, calcúlese el tamaño del intersticio (es decir, el mayor círculo inscrito) de un anillo regular formado por seis triángulos BO_3^{3-}.

4.32. En los silicatos amorfos, la «estadística de anillos» es una indicación bastante útil de la ausencia de cristalinidad. Para el esquema de la Figura 4.23b, dibújese un histograma de los anillos de iones O^{2-} con n miembros, donde n es el número de iones O^{2-} en un lazo que rodee un intersticio abierto de la red. [*Nota*: En la Figura 4.23a, todos los anillos tienen seis miembros ($n = 6$).] (*Sugerencia:* Prescíndase de los anillos incompletos en el borde de la figura.)

• 4.33. En el Problema 4.28, se identificaron un tetraedro y un octaedro como los poliedros adecuados para defi-

nir una estructura fcc. Para la estructura hcp, los poliedros adecuados también son el tetraedro y el octaedro. **(a)** Dibújese una perspectiva del tetraedro típico como en la Figura 3.6a. **(b)** De forma similar, represéntese un octaedro típico. (Por supuesto, en este ejemplo se trata de sólidos cristalinos. Pero, como muestra la Figura 4.24, los metales amorfos, no cristalinos, poseen una fracción de estos poliedros que llenan el espacio.)

• 4.34. Existen varios poliedros que pueden presentarse en los bordes de grano, como se analizó en relación con la Figura 4.21. El tetraedro y el octaedro tratados en los Problemas 4.28 y 4.33 son los más sencillos. El siguiente en sencillez es la bipirámide pentagonal, que consta de 10 caras formadas por triángulos equiláteros. Represéntese este poliedro lo más exactamente posible.

4.35. Dibújense algunos octaedros adyacentes de CaO_6, de la forma mostrada en la Figura 4.26. Indíquese tanto la distancia entre los vecinos más próximos Ca^{2+}-Ca^{2+}, R_1, como la distancia entre los siguientes vecinos más próximos Ca^{2+}-Ca^{2+}, R_2.

4.36. Los resultados de experimentos de difracción sobre el vidrio CaO-SiO_2, representados por la Figura 4.26, muestran que la distancia entre los vecinos más próximos Ca^{2+}-Ca^{2+}, R_1, es 0.375 nm. ¿Cuál sería la distancia entre los siguientes vecinos más próximos Ca^{2+}-Ca^{2+}, R_2? (*Véanse* los resultados del Problema 4.35.)

Sección 4.6 • Microscopía

4.37. Supóngase que se utiliza el microscopio electrónico de la Figura 4.27c para obtener un diagrama de difracción sencillo (en lugar de una imagen microestructural aumentada), desconectando las lentes electromagnéticas de aumento. El resultado es análogo al experimento de Laue de rayos X descrito en la Sección 3.7, pero con valores de 2θ muy pequeños. Si la muestra de aluminio del Ejemplo 4.8 y del Problema 4.8 del texto está a 1 m de la placa fotográfica, **(a)** ¿a qué distancia está el punto de difracción (111) del haz directo (no difractado)? Repítase la parte (a) para **(b)** el punto (200) y **(c)** el punto (220).

4.38. Repítase el Problema 4.37 para **(a)** el punto (110), **(b)** el punto (200) y **(c)** el punto (211) producidos al reemplazar la muestra de aluminio por una de hierro-α.

4.39. Un microscopio electrónico de transmisión se utiliza para producir un diagrama de anillos de difracción para una muestra delgada de cobre policristalino. El anillo (111) está a 12 mm del centro de la película (correspondiente al haz transmitido, no difractado). ¿A qué distancia estaría el anillo (200) del centro de la película?

4.40. El análisis microquímico presentado en relación con la Figura 4.33 está basado en rayos X de longitud de onda característica. Como se verá en el Capítulo 16 sobre propiedades ópticas, un rayo X con una longitud de onda específica es equivalente a un fotón con una energía específica. Los fotones característicos de los rayos X son producidos por la transición electrónica entre dos niveles de energía en un átomo determinado. Para el estaño, los niveles de energía de los electrones son:

Capa electrónica	Energía del electrón
K	−29 199 eV
L	−3929 eV
M	−709 eV

¿Qué transición electrónica produce el fotón característico K_α, con una energía de 25 270 eV?

4.41. Repítase el Problema 4.40, calculando la transición electrónica en el plomo, en el que se utiliza para el microanálisis un fotón característico L_α, con una energía de 10 553 eV. Los datos de interés son:

Capa electrónica	Energía del electrón
K	−88 018 eV
L	−13 773 eV
M	−3220 eV

4.42. **(a)** Dados sólo los datos de los Problemas 4.40 y 4.41, determínese si se podría obtener con estaño o con plomo un fotón de rayos X característico de 28 490 eV. **(b)** ¿Qué transición electrónica produce el fotón característico del apartado (a)?

4.43. El principio del Problema 4.40 ayuda a explicar la naturaleza de la fuente de rayos X introducida en la Sección 3.7 en referencia a la difracción de rayos X. La radiación característica K_α del cobre se emite desde un tubo de rayos X como resultado de la incidencia de un haz de electrones sobre un blanco de cobre. Concretamente, la radiación $CuK_{\alpha 1}$ (como se definió en el Problema 3.93) es el resultado de una transición de la capa L a la capa K.

Calcúlese la energía de un fotón $CuK_{\alpha 1}$ dados los siguientes datos:

Capa electrónica	Energía del electrón
K	−8982 eV
L	−933 eV

4.44. Dado que la longitud de onda de un fotón es $\lambda = (hc)/E$, donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y E es la energía del fotón, empléese el resultado del Problema 4.43 para demostrar que $\lambda(CuK_{\alpha 1}) = 0.15406$ nm.

4.45. Como se comentó en el Problema 4.43, la radiación característica K_{α} del cromo se emite desde un tubo de rayos X como consecuencia de la incidencia de un haz de electrones sobre un blanco de cromo. Calcúlese la energía de un fotón $CrK_{\alpha 1}$ dados los siguientes datos:

Capa electrónica	Energía del electrón
K	−5990 eV
L	−574.4 eV

4.46. Como en el Problema 4.44, utilícese el resultado del Problema 4.45 para demostrar que $\lambda(CrK_{\alpha 1}) =$ $= 0.22897$ nm.

Capítulo 5

Difusión

5.1. Procesos térmicamente activados
5.2. Producción térmica de defectos puntuales
5.3. Defectos puntuales y difusión en estado sólido
5.4. Difusión en estado estacionario
5.5. Caminos alternativos para la difusión

Durante la producción y durante la vida en servicio de los materiales, la composición química cambia a menudo como consecuencia del movimiento de los átomos, o *difusión en estado sólido*. En algunos casos, los átomos se redistribuyen dentro de la microestructura del material. En otros casos, los átomos se incorporan procedentes del ambiente que rodea a dicho material, o también puede suceder que átomos del material pasen a formar parte del ambiente que lo circunda. La comprensión de la naturaleza del movimiento de los átomos dentro de los materiales puede ser importante tanto en la producción de éstos como en su adecuada aplicación en un diseño de ingeniería concreto.

En el Capítulo 4 se introdujeron diversos defectos puntuales, como las vacantes. Este tipo de defectos son el resultado de la vibración térmica de los átomos del sólido. En este capítulo se verá la relación que existe entre la temperatura y la concentración de dichos defectos. Concretamente, esa concentración aumenta exponencialmente con la temperatura. El flujo de átomos en los materiales para ingeniería tiene lugar mediante el movimiento de defectos puntuales, y, en consecuencia, la velocidad de la difusión en estado sólido aumenta exponencialmente con la temperatura. Las ecuaciones que rigen la difusión permiten una descripción precisa de la variación de la composición química en los materiales como consecuencia de distintos procesos difusionales. Un ejemplo importante es el proceso de *carburación* de los aceros, en el que se endurece la superficie mediante la difusión de átomos de carbono procedentes de una atmósfera rica en carbono.

Tras un cierto tiempo, el perfil de concentración química en un material puede hacerse lineal, y las ecuaciones que rigen esta *difusión en estado estacionario* son relativamente sencillas.

Aunque generalmente se considera la difusión en todo el volumen de material, hay ciertos casos en los que el transporte de átomos se produce principalmente a través de los bordes de grano (mediante *difusión por borde de grano*) o a lo largo de la superficie del material (mediante *difusión superficial*).

5.1. PROCESOS TÉRMICAMENTE ACTIVADOS

Un gran número de procesos en la ciencia e ingeniería de materiales comparten una característica común: la velocidad del proceso aumenta exponencialmente con la temperatura. La difusividad de los elementos en las aleaciones metálicas, la velocidad de la deformación por fluencia en los materiales estructurales y la conductividad eléctrica en semiconductores son algunos ejemplos que se tratarán en este libro. La ecuación general que describe esos distintos procesos es del tipo

$$\text{velocidad} = Ce^{-Q/RT}, \tag{5.1}$$

donde C es una **constante preexponencial** (independiente de la temperatura); Q, la **energía de activación;** R, la constante universal de los gases, y T, la temperatura absoluta. La constante universal de los gases es tan importante en el estado sólido como en el estado gaseoso. El término *constante del gas* proviene del papel que desempeña en la ley de los gases perfectos ($pV = nRT$) y en las ecuaciones rela-

cionadas con la fase gaseosa. De hecho, R es una constante fundamental que aparece frecuentemente en este libro dedicado al estado sólido.

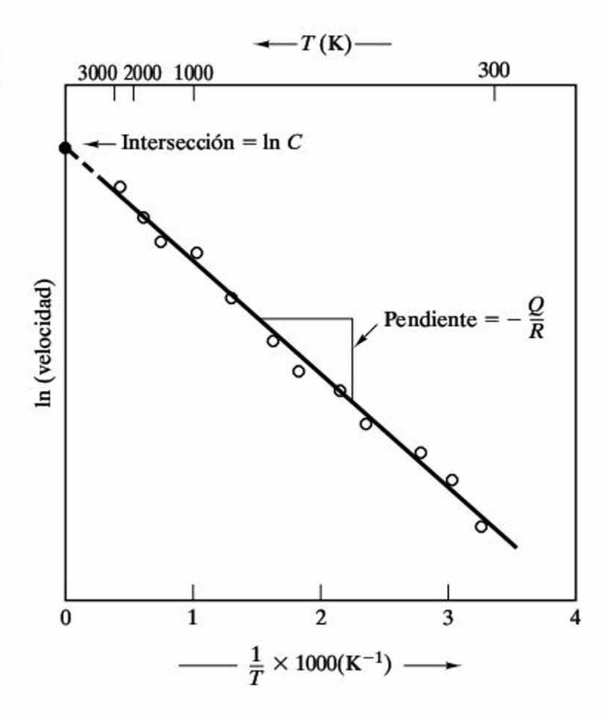
La Ecuación 5.1 generalmente se conoce como **ecuación de Arrhenius**[1]. Tomando logaritmos a ambos lados de la Ecuación 5.1 se tiene

$$\ln(\text{velocidad}) = \ln C - \frac{Q}{R}\frac{1}{T}. \quad \textbf{(5.2)}$$

Realizando una representación semilogarítmica de ln (velocidad) en función del inverso de la temperatura absoluta ($1/T$), se obtiene una línea recta para los datos de velocidad (Figura 5.1). La pendiente de la **representación de Arrhenius** resultante es $-Q/R$. La extrapolación de la recta de Arrhenius hasta $1/T = 0$ (o $T = \infty$), corta al eje de ordenadas en el punto $\ln C$.

El resultado experimental de la Figura 5.1 es de gran importancia. Si se conoce la velocidad del proceso a dos temperaturas cualesquiera, es posible determinar la velocidad a cualquier otra temperatura (en el intervalo lineal de la representación). De forma similar, conociendo la velocidad del proceso a cualquier temperatura y la energía de activación, Q, es posible determinar la velocidad del proceso a cualquier otra temperatura. Frecuentemente la representación de Arrhenius se utiliza para obtener un valor de Q a partir de la medida de la pendiente de la gráfica. Este valor de la energía de activación puede indicar el mecanismo del proceso. En resumen, la Ecuación 5.2 contiene dos constantes. Por tanto, sólo es preciso realizar dos observaciones experimentales para determinarlas.

Figura 5.1. Representación de Arrhenius de datos típica, comparada con la Ecuación 5.2. La pendiente de la curva es igual a $-Q/R$, y el punto en que corta al eje de ordenadas (en $1/T = 0$) es $\ln C$.



[1] Svante August Arrhenius (1859-1927), químico sueco, realizó numerosas aportaciones a la física química, entre las que se incluye la demostración experimental de la Ecuación 5.1 para la velocidad de las reacciones químicas.

Para comprender por qué los datos de velocidad muestran el comportamiento característico de la Figura 5.1, debe analizarse el concepto de energía de activación, Q. Según se utiliza en la Ecuación 5.1, Q tiene unidades de energía por mol. Es posible reescribir esa ecuación dividiendo Q y R por el número de Avogadro (N_{AV}), con lo que se obtiene

$$\text{velocidad} = Ce^{-q/kT}, \tag{5.3}$$

donde $q(=Q/N_{AV})$ es la energía de activación por unidad de escala atómica (átomo, electrón, ion, etc.) y $k(=R/N_{AV})$ es la constante de Boltzmann[2] (13.8×10^{-24} J/K). La Ecuación 5.3 permite realizar una interesante comparación con el extremo de alta energía de la **distribución de Maxwell-Boltzmann**[3] de energías moleculares en gases:

$$P \propto e^{-\Delta E/kT}, \tag{5.4}$$

donde P es la probabilidad de encontrar una molécula con una energía ΔE mayor que la energía media característica correspondiente a una temperatura T en particular. Aquí es donde se halla la respuesta acerca de la naturaleza de la energía de activación. Es la barrera energética que debe ser superada mediante la **activación térmica**. Aunque la Ecuación 5.4 se desarrolló inicialmente para gases, también es aplicable a sólidos. Cuando la temperatura aumenta, hay un mayor número de átomos (o cualquier otra especie involucrada en un proceso dado, por ejemplo electrones o iones) que tienen capacidad para superar una barrera de energía dada, q. En la Figura 5.2 se representa la *trayectoria del proceso* en el que un único átomo supera una barrera energética, q. La Figura 5.3 muestra un modelo mecánico sencillo de la energía de activación, en el cual se mueve una caja de una posición a otra a través de un incremento de energía potencial, ΔE, análogo a la q de la Figura 5.2.

En los muchos procesos descritos en este texto en los que se aplica la ecuación de Arrhenius, se verá que los valores particulares de la energía de activación son característicos de los mecanismos de los procesos. En cada caso, es útil recordar que dentro del material pueden tener lugar varios mecanismos simultáneamente, y que cada mecanismo tiene una energía de activación característica. El hecho de que una energía de activación sea representativa de los datos experimentales significa simplemente que hay un mecanismo dominante. Si el proceso se compone de varias etapas secuenciales, la etapa más lenta será la **etapa que limita la velocidad**. La energía de activación de la etapa que limita la velocidad del proceso será entonces la energía de activación de todo el proceso.

---

[2] Ludwig Edward Boltzmann (1844-1906), físico austríaco, estuvo relacionado con muchos de los mayores logros científicos del siglo XIX (antes del desarrollo de la física moderna). La constante que lleva su nombre desempeña un papel fundamental en el enunciado estadístico de la segunda ley de la termodinámica. Algunas ideas son difíciles de dejar a un lado: la ecuación de su segunda ley está grabada en su tumba.

[3] James Clerk Maxwell (1831-1879), físico y matemático escocés, fue un individuo excepcionalmente brillante y productivo. Sus ecuaciones electromagnéticas se hallan entre las más ingeniosas de la ciencia. Desarrolló su teoría cinética de los gases (incluyendo la Ecuación 5.4) independientemente de su contemporáneo, Ludwig Edward Boltzmann.

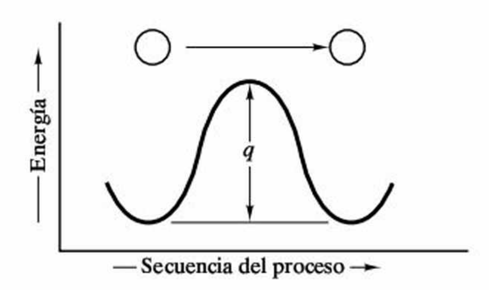


Figura 5.2. Trayectoria del proceso, en la que se ve cómo un átomo debe superar una energía de activación, *q*, para pasar de una posición estable a otra posición similar adyacente.

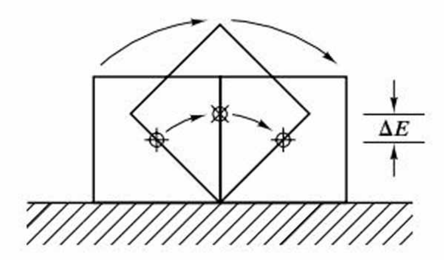


Figura 5.3. Analogía mecánica sencilla de la secuencia del proceso de la Figura 5.2. La caja debe superar un incremento en la energía potencial, ΔE, para moverse de una posición estable a otra.

EJEMPLO 5.1

La velocidad a la que se oxida una aleación metálica en una atmósfera que contenga oxígeno es un ejemplo típico de la utilidad práctica de la ecuación de Arrhenius (Ecuación 5.1). Por ejemplo, la velocidad de oxidación de una aleación de magnesio está representada por la constante k. El valor de k a 300 °C es 1.05×10^{-8} kg/(m$^4\cdot$s). A 400 °C, el valor de k aumenta hasta los 2.95×10^{-4} kg/(m$^4\cdot$s). Calcúlese la energía de activación, Q, para este proceso de oxidación (en KJ/mol).

SOLUCIÓN

Para este caso particular, la Ecuación 5.1 adopta la forma

$$k = Ce^{-Q/RT}.$$

Tomando la relación entre las constantes de velocidad a 300 °C (= 573 K) y 400 °C (= 673 K), se elimina la constante preexponencial (desconocida), y se obtiene

$$\frac{2.95 \times 10^{-4}\ \text{kg//[m}^4\cdot\text{s]}}{1.05 \times 10^{-8}\ \text{kg/[m}^4\cdot\text{s]}} = \frac{e^{-Q/(8.314\ \text{J/[mol}\cdot\text{K]})(673\ \text{K})}}{e^{-Q/(8.314\ \text{J/[mol}\cdot\text{K]})(573\ \text{K})}}$$

o

$$2.81 \times 10^4 = e^{\{-Q/(8.314\ \text{J/[mol}\cdot\text{K]})\}\{1/(673\ \text{K}) - 1/(573\ \text{K})\}},$$

lo que proporciona

$$Q = 328 \times 10^3\ \text{J/mol} = 328\ \text{kJ/mol}.$$

PROBLEMA 5.1

A partir del conocimiento del Ejemplo 5.1, calcúlese el valor de la constante de velocidad, k, para la oxidación de la aleación de magnesio a 500 °C. **(Téngase en cuenta que las soluciones de todos los problemas propuestos en el capítulo se proporcionan en los CD-ROM que acompañan al texto.)**



5.2. PRODUCCIÓN TÉRMICA DE DEFECTOS PUNTUALES

Los defectos puntuales se originan como resultado directo de la oscilación periódica o la **vibración térmica** de los átomos en la estructura cristalina. A medida que aumenta la temperatura, la intensidad de esta vibración aumenta, y por tanto también aumenta la probabilidad de que se produzca un desorden estructural y aparezca un defecto puntual. A una temperatura dada, la energía térmica de un material está fija, pero en realidad es sólo un valor medio. La energía térmica de los átomos individuales varía en un rango muy amplio, como indica la distribución de Maxwell-Boltzmann. A una temperatura dada, existe una cierta fracción de átomos en el sólido con la suficiente energía térmica para producir defectos puntuales. Una consecuencia importante de la distribución de Maxwell-Boltzmann es que esa fracción aumenta exponencialmente con la temperatura absoluta. Como resultado, la concentración de defectos puntuales aumenta exponencialmente con la temperatura, es decir:

$$\frac{n_{\text{defectos}}}{n_{\text{posiciones}}} = Ce^{-(E_{\text{defectos}})/kT}, \tag{5.5}$$

donde $n_{\text{defectos}}/n_{\text{posiciones}}$ es la relación entre los defectos puntuales y las posiciones del retículo cristalino ideal, C es una constante preexponencial, E_{defecto} es la energía necesaria para crear un único defecto puntual en la estructura cristalina, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

No debe olvidarse que la sensibilidad a la temperatura de la producción de defectos puntuales depende del tipo de defecto que se esté considerando; esto es, la E_{defecto} para producir una vacante en una estructura cristalina dada es diferente de la E_{defecto} para producir un átomo intersticial.

En la Figura 5.4 se ilustra la producción térmica de vacantes en aluminio. La pequeña diferencia entre la expansión térmica medida a partir de las dimensiones globales de la muestra ($\Delta L/L$) y a partir de difracción de rayos X ($\Delta a/a$) es el resultado de las vacantes. El valor obtenido con radiación X está basado en las dimensiones de la celda unidad medidas por difracción de rayos X (Sección 3.7). La creciente concentración de posiciones de la red vacías (vacantes) en el material a temperaturas próximas a la de fusión provoca una mayor expansión térmica detectable si se mide a través de las dimensiones generales. La concentración de vacantes ($n_v/n_{\text{posiciones}}$) sigue la expresión de Arrhenius de la Ecuación 5.5,

$$\frac{n_v}{n_{\text{posiciones}}} = Ce^{-E_V/kT}, \tag{5.6}$$

donde C es una constante preexponencial y E_V es la energía de formación de una única vacante. Como se indicó anteriormente, esta expresión permite realizar una representación semilogarítmica de los datos. Tomando logaritmos a ambos lados de la Ecuación 5.6 se obtiene

$$\ln \frac{n_v}{n_{\text{posiciones}}} = \ln C - \frac{E_V}{k}\frac{1}{T}. \tag{5.7}$$

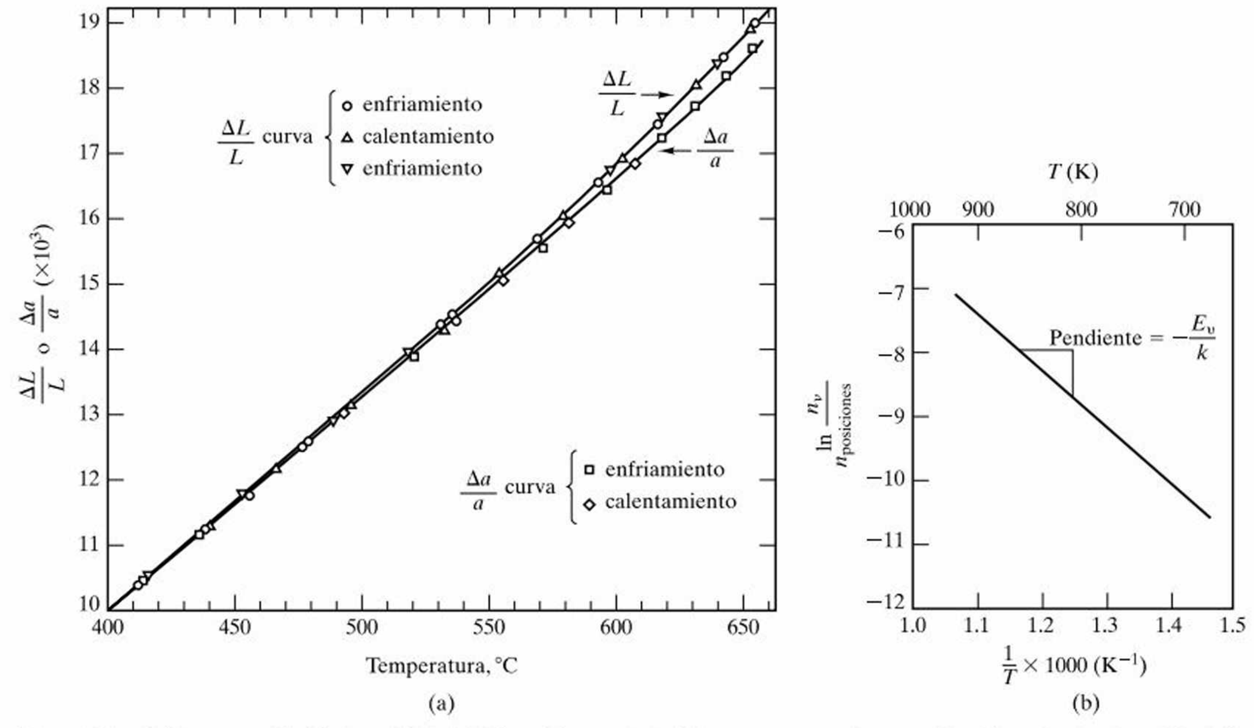


Figura 5.4. (a) La expansión térmica global ($\Delta L/L$) medida en el aluminio es mayor que la expansión del parámetro de red ($\Delta a/a$) a altas temperaturas debido a las vacantes producidas por agitación térmica. (b) Representación de Arrhenius semilogarítmica del ln de la concentración de vacantes en función de $1/T$ basada en los datos de la parte (a). La pendiente de la recta ($-E_v/k$) indica que se necesita una energía de 0.76 eV para crear una vacante en la estructura cristalina del aluminio. (De P. G. Shewmon, *Diffusion in Solids,* McGraw-Hill Book Company, New York, 1963.)

La Figura 5.4 muestra la representación lineal de ($n_v/n_{\text{posiciones}}$) frente a $1/T$. La pendiente de esta representación de Arrhenius es $-E_V/k$. Estos datos experimentales indican que la energía que se requiere para crear una vacante en un cristal de aluminio es 0.76 eV.

EJEMPLO 5.2

A 400 °C, la fracción de vacantes en la red del aluminio es 2.29×10^{-5}. Calcúlese la fracción a 660 °C (justo por debajo de la temperatura de fusión).

SOLUCIÓN

De lo indicado en el texto relativo a la Figura 5.4, se sabe que $E_V = 0.76$ eV. Utilizando la Ecuación 5.5, se tiene

$$\frac{n_v}{n_{\text{posiciones}}} = Ce^{-E_V/kT}.$$

A 400 °C (= 673 K), se obtiene

$$C = \left(\frac{n_v}{n_{\text{posiciones}}}\right)e^{+E_V/kT} = (2.29 \times 10^{-5})e^{+0.76\text{ eV}/(86.2\times 10^{-6}\text{ eV/K})(673\text{ K})} = 11.2.$$

A 660 °C (=933 K),

$$\frac{n_v}{n_{\text{posiciones}}} = (11.2)e^{-0.76\ \text{eV}/(86.2\times10^{-6}\ \text{eV/K})(933\ \text{K})} = 8.82\times10^{-4},$$

es decir, hay aproximadamente nueve vacantes por cada 10 000 posiciones reticulares.

PROBLEMA 5.2

Calcúlese la fracción de vacantes en el aluminio a **(a)** 500 °C, **(b)** 200 °C y **(c)** temperatura ambiente (25 °C). (*Véase* el Ejemplo 5.2.)

5.3. DEFECTOS PUNTUALES Y DIFUSIÓN EN ESTADO SÓLIDO

A temperatura suficiente, los átomos y moléculas pueden tener bastante movilidad tanto en líquidos como en sólidos. Si se observa una gota de tinta al caer en un vaso de agua e ir extendiéndose hasta que toda el agua se haya coloreado por igual, se tiene una demostración sencilla de la **difusión**, proceso en el que los materiales se mezclan a escala molecular. Pero la difusión no está limitada a materiales diferentes. A temperatura ambiente, las moléculas de H_2O en el agua pura están en movimiento continuo, desplazándose a través del líquido, en un ejemplo de **autodifusión**. Este movimiento a escala atómica es bastante rápido en líquidos, y relativamente fácil de visualizar. Es más difícil visualizar la difusión en los sólidos rígidos. No obstante, también se produce la difusión en el estado sólido. Una diferencia básica entre la difusión en estado líquido y la difusión en estado sólido es la baja velocidad de difusión en los sólidos. Volviendo a las estructuras cristalinas del Capítulo 3, puede apreciarse que es difícil la difusión de átomos e iones a través de esas estructuras generalmente cerradas. De hecho, la energía que se requiere para mover la mayor parte de los átomos o iones a través de estructuras cristalinas perfectas es tan alta como para hacer prácticamente imposible la difusión. Para que pueda producirse la difusión en estado sólido, generalmente se requiere la existencia de defectos puntuales. En la Figura 5.5 puede verse cómo es posible la migración atómica sin producir una mayor distorsión de la estructura cristalina gracias a un mecanismo de **migración de vacantes**. Es importante destacar que la dirección general del flujo de material es opuesta a la dirección del flujo de vacantes.

En la Figura 5.6 puede observarse la difusión mediante un mecanismo intersticial, y se puede ver efectivamente la **naturaleza aleatoria del movimiento** en la migración atómica. Esta aleatoriedad no impide el flujo neto de material cuando hay una variación general de composición química. En las Figuras 5.7 y 5.8 se ilustra este caso, que tiene lugar frecuentemente. Aunque cada átomo del sólido A tiene la misma probabilidad de «moverse» aleatoriamente en cualquier dirección, la alta concentración inicial de A en el lado izquierdo del sistema será la causa de

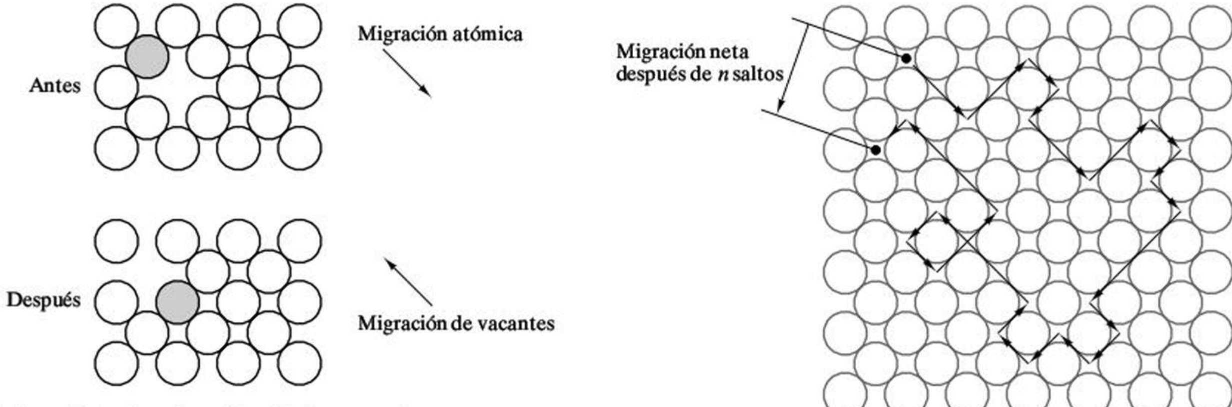


Figura 5.5. La migración atómica se produce por un mecanismo de migración de vacantes. Obsérvese que la dirección del flujo global del material (el átomo) es opuesta a la dirección del flujo de vacantes.

Figura 5.6. Difusión por un mecanismo intersticial, donde se ve la naturaleza aleatoria del movimiento de migración atómico.

que ese movimiento aleatorio produzca *interdifusión*, un flujo neto de átomos de A hacia el interior del sólido B. De forma similar, el sólido B se difunde hacia el interior del sólido A. El tratamiento matemático formal de este flujo difusional comienza con una expresión conocida como **primera ley de Fick**[4],

$$J_x = -D\frac{\partial c}{\partial x}, \tag{5.8}$$

donde J_x es el *flujo*, o velocidad de difusión, de la especie que se difunde en la dirección x debido a un **gradiente de concentración** ($\partial c/\partial x$). El coeficiente de proporcionalidad, D, se denomina **coeficiente de difusión**, o simplemente **difusividad**. En la Figura 5.9 se muestra geométricamente la Ecuación 5.8. La Figura 5.7 recuerda que el gradiente de concentración en un punto determinado de la trayectoria de difusión cambia con el tiempo, t. Esta condición transitoria viene representada por una ecuación diferencial de segundo orden, conocida como **segunda ley de Fick**,

$$\frac{\partial c_x}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c_x}{\partial x}\right). \tag{5.9}$$

En la práctica, es posible suponer en muchos casos que D es independiente de c, lo que conduce a una expresión simplificada de la Ecuación 5.9:

$$\frac{\partial c_x}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c_x}{\partial x^2}. \tag{5.10}$$

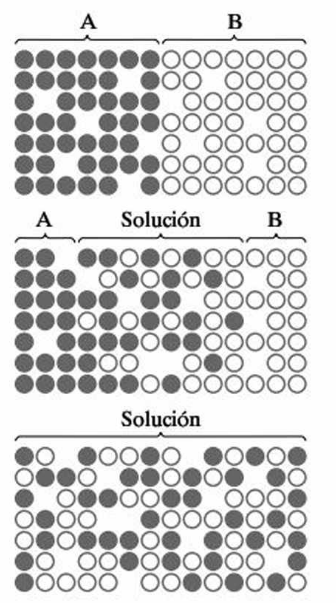


Figura 5.7. Interdifusión de los materiales A y B. Aunque cualquier átomo de A o B tiene la misma probabilidad de moverse en cualquier dirección aleatoria (véase la Figura 5.6), los gradientes de concentración de los dos materiales pueden producir un flujo neto de átomos de A hacia el interior de B, y viceversa. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics,* 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1976.)

[4] Adolf Eugen Fick (1829-1901), fisiólogo alemán. Las ciencias médicas a menudo aplican principios desarrollados previamente en el campo de las matemáticas, la física y la química. Sin embargo, el trabajo de Fick en la escuela «mecanicista» de la fisiología fue tan excelente que ha servido de guía a las ciencias físicas. Desarrolló sus leyes de la difusión como parte de un estudio del flujo sanguíneo.

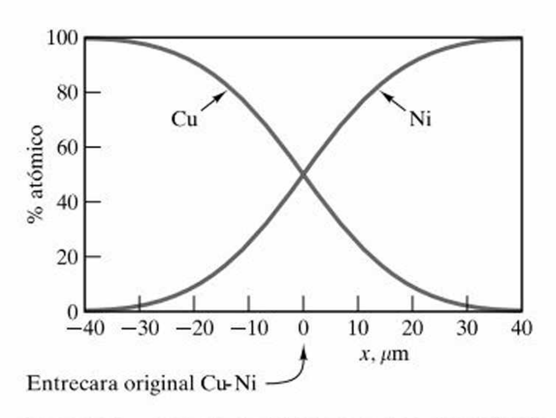


Figura 5.8. En la Figura 5.7 se muestra la interdifusión de dos materiales a escala atómica. La interdifusión del cobre y el níquel es un ejemplo comparable a escala microscópica.

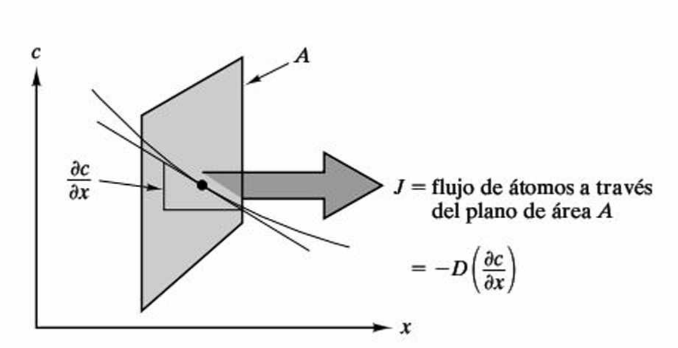


Figura 5.9. Geometría de la primera ley de Fick (Ecuación 5.8).

En la Figura 5.10 se muestra una aplicación corriente de la Ecuación 5.10, la difusión de un material hacia el interior de un sólido semiinfinito, mientras se mantiene constante en la superficie la concentración, c_s, de la especie que se difunde. El revestimiento metálico de metales y la saturación de materiales con gases atmosféricos reactivos serían dos ejemplos de este sistema. Concretamente, las superficies de acero se endurecen frecuentemente mediante **carburación**, la difusión de átomos de carbono en el acero, desde una atmósfera rica en carbono. La solución de la anterior ecuación diferencial con las condiciones de contorno dadas es

$$\frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \tag{5.11}$$

donde c_0 es la concentración volumétrica inicial de la especie que se difunde y erf hace referencia a la **función de error gaussiana**[5], basada en la integración de la «curva de la campana», cuyos valores están disponibles en tablas matemáticas. En la Tabla 5.1 se proporcionan algunos valores representativos. Una importante con-

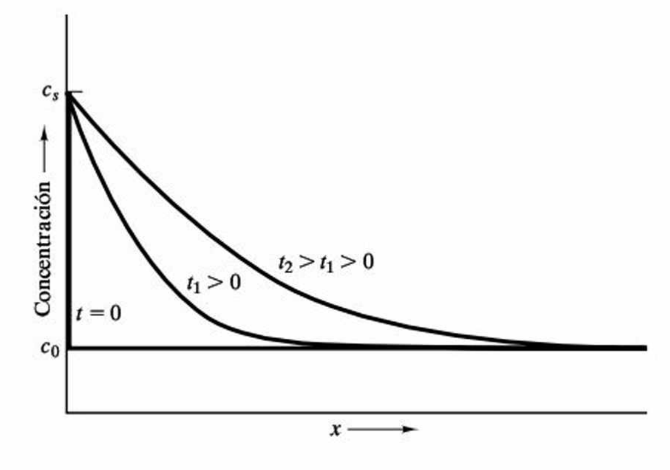


Figura 5.10. Solución de la segunda ley de Fick (Ecuación 5.10) para el caso de un sólido semiinfinito, con una concentración en superficie de la especie que se difunde constante, c_s, concentración inicial en el material c_0 y coeficiente de difusión constante *D*.

[5] Johann Karl Friedrich Gauss (1777-1855), matemático alemán, fue uno de los grandes genios en la historia de las matemáticas. En su adolescencia desarrolló el método de mínimos cuadrados para ajustar curvas a series de datos. Muchos de sus trabajos en el campo de las matemáticas se aplicaron de forma similar a problemas físicos, como la astronomía y el geomagnetismo. Su contribución al estudio del magnetismo llevó a dar, en su honor, su nombre a la unidad de la densidad del flujo magnético.

Tabla 5.1. La función error.

z	erf(z)	z	erf(z)
0.00	0.0000	0.70	0.6788
0.01	0.0113	0.75	0.7112
0.02	0.0226	0.80	0.7421
0.03	0.0338	0.85	0.7707
0.04	0.0451	0.90	0.7969
0.05	0.0564	0.95	0.8209
0.10	0.1125	1.00	0.8427
0.15	0.1680	1.10	0.8802
0.20	0.2227	1.20	0.9103
0.25	0.2763	1.30	0.9340
0.30	0.3286	1.40	0.9523
0.35	0.3794	1.50	0.9661
0.40	0.4284	1.60	0.9763
0.45	0.4755	1.70	0.9838
0.50	0.5205	1.80	0.9891
0.55	0.5633	1.90	0.9928
0.60	0.6039	2.00	0.9953
0.65	0.6420		

Fuente: Handbook of Mathematical Functions, M. Abramowitz y I. A. Stegun, Eds., National Bureau of Standards, Applied Mathematics Series 55, Washington, DC, 1972.

secuencia de este análisis es que el resultado (Ecuación 5.11) permite redibujar todos los perfiles de concentración de la Figura 5.10 en una única gráfica maestra (Figura 5.11). Esta gráfica permite calcular rápidamente el tiempo necesario para tener una saturación relativa del sólido, en función de x, D y t. La Figura 5.12 muestra *curvas de saturación* similares para diferentes geometrías. Es importante tener en mente que estos resultados no son sino algunas de las muchas soluciones que los científicos de materiales han obtenido en la práctica para muchas geometrías de difusión en distintos procesos.

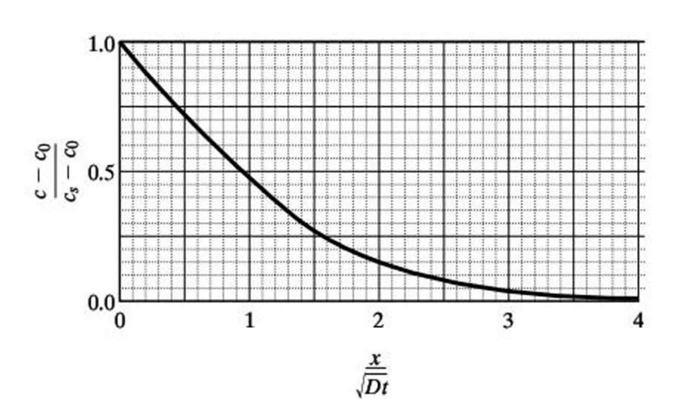


Figura 5.11. Gráfica maestra que resume todos los resultados de difusión de la Figura 5.10 en una sola curva.

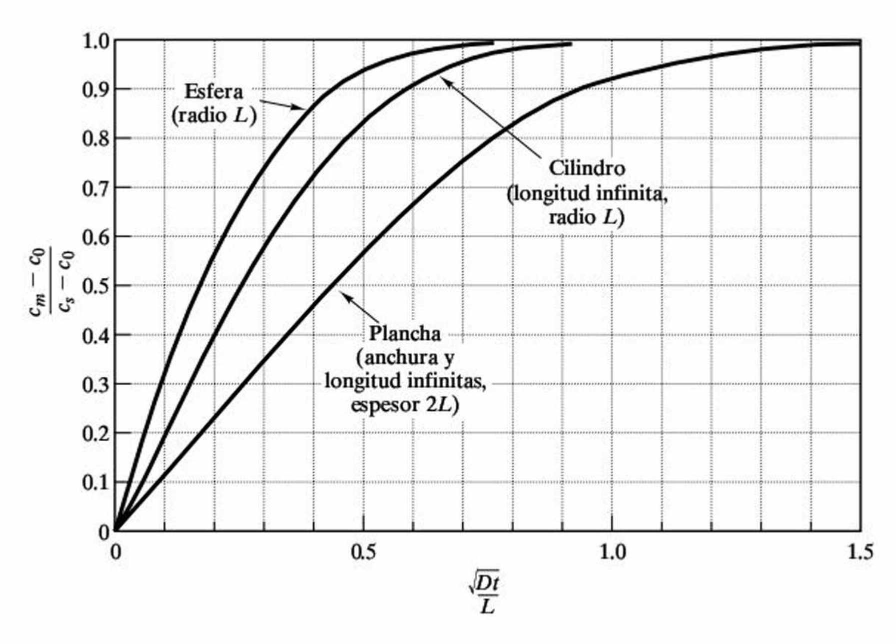


Figura 5.12. Curvas de saturación similares a la de la Figura 5.11 para varias geometrías. El parámetro c_m es la concentración media de la especie que se difunde en el material. De nuevo la concentración en la superficie, c_s, y el coeficiente de difusión, D, se han supuesto constantes. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics,* 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1976.)

El análisis matemático de la difusión que se indicó anteriormente supone de manera implícita que la temperatura es fija. El comentario previo de la dependencia de la difusión con los defectos puntuales lleva a esperar que la difusividad dependa fuertemente de la temperatura por analogía con la Ecuación 5.5, como es el caso. Los datos de difusividad son quizá los ejemplos mejor conocidos de la ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-q/kT}, \tag{5.12}$$

donde D_0 es una constante preexponencial y q es la energía de activación para el movimiento de defectos. En general, q no es igual a la E_{defecto} de la Ecuación 5.5. E_{defecto} representa la energía necesaria para la creación de un defecto, mientras q representa la energía necesaria para mover ese defecto a través de la estructura cristalina ($E_{\text{movimiento del defecto}}$) por *difusión intersticial.* En el mecanismo de vacantes, la formación de vacantes es una parte integral del proceso de difusión (*véase* la Figura 5.5) y $q = E_{\text{defecto}} + E_{\text{movimiento del defecto}}$.

Es corriente tabular los datos de difusividad en términos de cantidades molares, es decir, con una energía de activación, Q, por mol de la especie que se difunde:

$$D = D_0 e^{-Q/RT}, \tag{5.13}$$

donde R es la constante universal de los gases ($=N_{\text{AV}}k$, como se vio anteriormente). La Figura 5.13 muestra una representación de Arrhenius de la difusividad del carbono en Fe-α en un determinado intervalo de temperaturas, un ejemplo del mecanismo de difusión intersticial de la Figura 5.6. La Figura 5.14 recoge los datos de difusividad para varios sistemas metálicos. En la Tabla 5.2 se dan los parámetros de Arrhenius para esos datos. Es útil comparar diferentes conjuntos de datos. Por ejemplo, el carbono puede difundirse por un mecanismo intersticial a

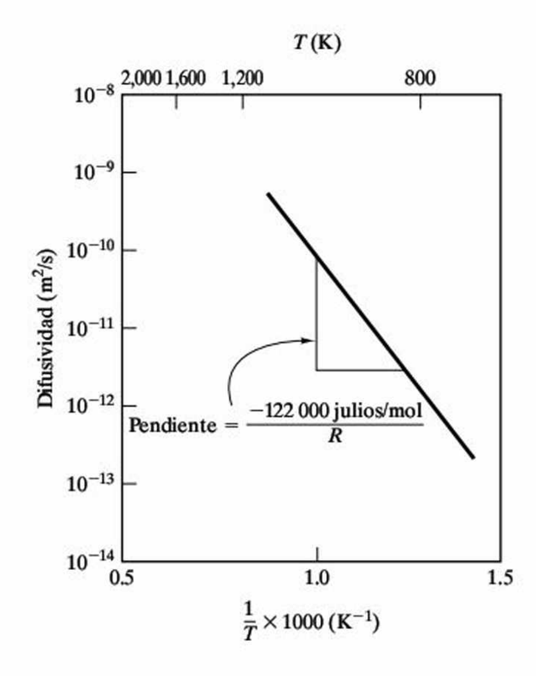


Figura 5.13. Representación de Arrhenius de la difusividad del carbono en hierro-α en un cierto intervalo de temperaturas. *Véanse* las Figuras 4.4 y 5.6, así como otros datos de difusión de metales en la Figura 5.14.

Figura 5.14. Rectas de Arrhenius de los datos de difusividad para varios sistemas metálicos. (De L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering,* 4th ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading MA, 1980.)

Tabla 5.2. Datos de difusividad para varios sistemas metálicos[a].

Soluto	Disolvente	D_0(m²/s)	Q(kJ/mol)	Q(kcal/mol)
Carbono	Hierro fcc	20×10^{-6}	142	34.0
Carbono	Hierro bcc	220×10^{-6}	122	29.3
Hierro	Hierro fcc	22×10^{-6}	268	64.0
Hierro	Hierro bcc	200×10^{-6}	240	57.5
Níquel	Hierro fcc	77×10^{-6}	280	67.0
Manganeso	Hierro fcc	35×10^{-6}	191	67.5
Cinc	Cobre	34×10^{-6}	191	45.6
Cobre	Aluminio	15×10^{-6}	126	30.2
Cobre	Cobre	20×10^{-6}	197	47.1
Plata	Plata	40×10^{-6}	184	44.1
Carbono	Titanio hcp	511×10^{-6}	182	43.5

Fuente: Datos de L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 4th ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA, 1980.

[a] *Véase* la Ecuación 5.13.

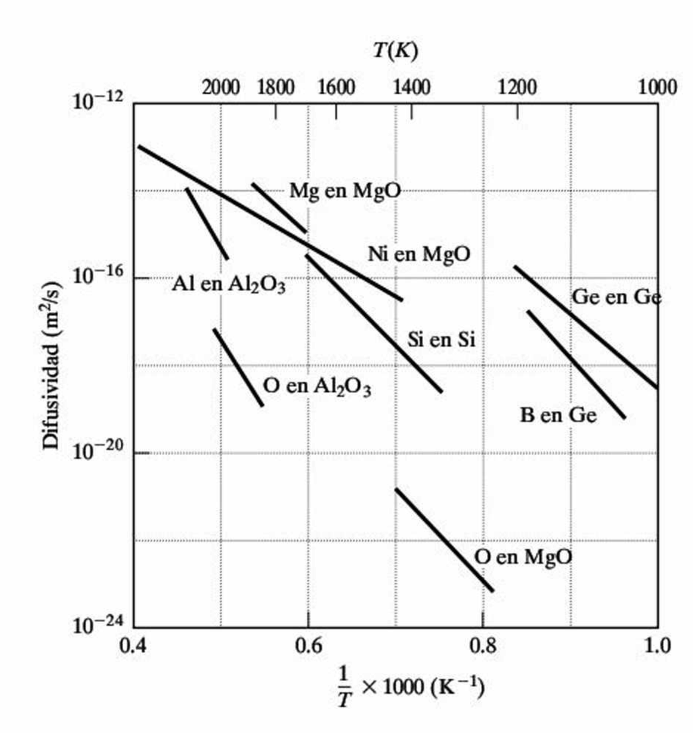


Figura 5.15. Representación de Arrhenius de los datos de difusividad para varios sistemas no metálicos. (De P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides,* John Wiley & Sons, Inc., NY, 1972; y S. M. Hu, en *Atomic Diffusion in Semiconductors,* D. Shaw, Ed., Plenum Press, NY, 1973.)

través de la red bcc del Fe con más facilidad que a través de la red fcc del Fe ($Q_{bcc} < Q_{fcc}$ en la Tabla 5.2). Esto se comprende recordando que la estructura bcc es más abierta (Sección 3.2). De forma similar, la autodifusión del Fe por un mecanismo de vacantes es mayor en el Fe bcc que en el Fe fcc. La Figura 5.15 y la Tabla 5.3 dan valores comparables de difusividad para varios sistemas no metálicos. En muchos compuestos, como el Al_2O_3, la especie iónica de menor tamaño (por ejemplo, el Al^{3+}) se difunde con mayor facilidad a través del sistema. El comportamiento de Arrhenius de la difusión iónica en los compuestos cerámicos

Tabla 5.3. Datos de difusividad para varios sistemas no metálicos[a].

Soluto	Disolvente	$D_0(m^2/s)$	Q(kJ/mol)	Q(kcal/mol)
Al	Al_2O_3	2.8×10^{-3}	477	114.0
O	Al_2O_3	0.19	477	152.0
Mg	MgO	24.9×10^{-6}	330	79.0
O	MgO	4.3×10^{-9}	344	82.1
Ni	MgO	1.8×10^{-9}	202	48.3
Si	Si	0.18	460	110.0
Ge	Ge	1.08×10^{-3}	291	69.6
B	Ge	1.1×10^{3}	439	105.0

Fuente: Datos de P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1972; y S. M. Hu, en *Atomic Diffusion in Semiconductors*, D. Shaw, Ed., Plenum Press, NY, 1973.

[a] *Véase* la Ecuación 5.13.

es especialmente análogo a la dependencia de los semiconductores con la temperatura, que se verá en el Capítulo 17. Este mecanismo de transporte iónico es el causante del comportamiento semiconductor de ciertos cerámicos, como el ZnO; es decir, que la conductividad eléctrica medida es producida por iones cargados, y no por electrones. No se han incluido datos de polímeros junto a los otros sistemas no metálicos de la Figura 5.15 y de la Tabla 5.3 porque los mecanismos de difusión más importantes en los polímeros comerciales implican el estado líquido o el estado sólido amorfo, donde no son aplicables los mecanismos relacionados con los defectos puntuales vistos en esta sección.

EJEMPLO 5.3

La superficie del acero puede endurecerse mediante la *carburación*, la difusión del carbono en el acero desde un medio rico en carbono. Durante un tratamiento de este tipo a 1000 °C, hay una caída en la concentración de carbono del 5 al 4 por ciento (atómico) a una distancia entre 1 y 2 mm de la superficie del acero. Estímese el flujo de los átomos de carbono en el acero en esa zona próxima a la superficie. (La densidad del Fe-γ a 1000 °C es 7.63 g/cm^3.)

SOLUCIÓN

En primer lugar, se hace la aproximación

$$\frac{\partial c}{\partial x} \simeq \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{5\% - 4\%}{1\text{ mm} - 2\text{ mm}} = -1\%/\text{mm}.$$

Para obtener un valor absoluto de la concentración de átomos de carbono, en primer lugar es necesario conocer la concentración de átomos de hierro. A partir de los datos del Apéndice 1,

$$\rho = 7.63\,\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times \frac{0.6023 \times 10^{24}\text{ átomos}}{55.85\text{ g}} = 8.23 \times 10^{22}\,\frac{\text{átomos}}{\text{cm}^3}.$$

Por tanto,

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = -\frac{0.01(8.23 \times 10^{22}\text{ átomos/cm}^3)}{1\text{ mm}} \times \frac{10^6\text{ cm}^3}{\text{m}^3} \times \frac{10^3\text{ mm}}{\text{m}}$$

$$= -8.23 \times 10^{29}\text{ átomos/m}^4.$$

De la Tabla 5.2,

$$D_{c\text{ en Fe-}\gamma,\,1000\,°\text{C}} = D_0 e^{-Q/RT} = (20 \times 10^{-6}\text{ m}^2/\text{s})e^{-(142\,000\text{ J/mol})/(8.314\text{ J/mol/K})(1273\text{ K})}$$

$$= 2.98 \times 10^{-11}\text{ m}^2/\text{s}.$$

Utilizando la Ecuación 5.8, se tiene

$$J_x = -D\frac{\partial c}{\partial x} \simeq -D\frac{\Delta c}{\Delta x} = -(2.98 \times 10^{-11}\text{ m}^2/\text{s})(-8.23 \times 10^{29}\text{ átomos/m}^4)$$

$$= 2.45 \times 10^{19}\text{ átomos/(m}^2 \cdot \text{s)}.$$

EJEMPLO 5.4

La difusión resultante descrita por la Ecuación 5.11 puede aplicarse al proceso de carburación (Ejemplo 5.3). Se utiliza un medio carbonoso (un gas hidrocarburo) para mantener el contenido de carbono en la superficie (c_s) igual a un 1.0 por ciento en peso. El contenido inicial de carbono en el acero (c_0) es del 0.2 por ciento en peso. Utilizando la tabla de la función error, calcúlese el tiempo que sería necesario mantener el acero a 1000 °C en ese medio para alcanzar un contenido en carbono del 0.6 por ciento en peso [es decir, $(c - c_0)/(c_s - c_0) = 0.5$] a una distancia de la superficie igual a 1 mm.

Solución

Utilizando la Ecuación 5.11, se obtiene

$$\frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} = 0.5 = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

o

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 1 - 0.5 = 0.5.$$

Interpolando a partir de la Tabla 5.1, se tiene

$$\frac{0.5 - 0.4755}{0.5205 - 0.4755} = \frac{z - 0.45}{0.50 - 0.45}$$

o

$$z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0.4772$$

o

$$t = \frac{x^2}{4(0.4772)^2 D}.$$

Utilizando el cálculo de la difusividad del Ejemplo 5.3, se obtiene

$$t = \frac{(1 \times 10^3 \text{ m})^2}{4(0.4772)^2(2.98 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})} = 3.68 \times 10^4 \text{ s} \times \frac{1 \text{ h}}{3.6 \times 10^3 \text{ s}} = 10.2 \text{ h}.$$

EJEMPLO 5.5

Vuélvase a calcular el tiempo de carburación para las condiciones del Ejemplo 5.4, empleando la gráfica maestra de la Figura 5.11, en lugar de la tabla de la función error.

SOLUCIÓN

En la Figura 5.11 puede verse que la condición para que $(c - c_0)/(c_s - c_0) = 0.5$ es

$$\frac{x}{\sqrt{Dt}} \simeq 0.95$$

o

$$t = \frac{x^2}{(0.95)^2 D}.$$

Utilizando el cálculo de la difusividad del Ejemplo 5.3, se obtiene

$$t = \frac{(1 \times 10^{-3}\ \text{m})^2}{(0.95)^2(2.98 \times 10^{-11}\ \text{m}^2/\text{s})} = 3.72 \times 10^4\ \text{s} \times \frac{1\ \text{h}}{3.6 \times 10^3\ \text{s}} = 10.3\ \text{h}.$$

Nota. Existe bastante aproximación entre este resultado y el cálculo del Ejemplo 5.4. La necesidad de interpretar la gráfica (en este problema) y la interpolación en la tabla (en el problema anterior) impiden la concordancia exacta.

EJEMPLO 5.6

Para un proceso de carburación similar al del Ejemplo 5.5, se alcanza un contenido en carbono del 0.6 por ciento en peso a 0.75 mm de la superficie después de 10 h. ¿Cuál es la temperatura de carburación? (Supóngase, como antes, que $c_s = 1.0$ por ciento en peso, y que $c_0 = 0.2$ por ciento en peso.)

SOLUCIÓN

Como en el Ejemplo 5.5,

$$\frac{x}{\sqrt{Dt}} \simeq 0.95$$

o

$$D = \frac{x^2}{(0.95)^2 t}$$

con los datos que se dan, se obtiene

$$D = \frac{(0.75 \times 10^{-3}\ \text{m})^2}{(0.95)^2(3.6 \times 10^4\ \text{s})} = 1.73 \times 10^{-11}\ \text{m}^2/\text{s}.$$

De la Tabla 5.2, para el C en Fe-γ,

$$D = (20 \times 10^{-6}\ \text{m}^2/\text{s})e^{-(142\,000\ \text{J/mol})/[8.314\ \text{J/(mol}\cdot K)](T)}.$$

Igualando los dos valores de D se tiene

$$1.73 \times 10^{-11}\ \frac{\text{m}^2}{\text{s}} = 20 \times 16^{-6}\ \frac{\text{m}^2}{\text{s}}\ e^{-1.71 \times 10^4/T}$$

o

$$T^{-1} = \frac{-\ln(1.73 \times 10^{-11}/20 \times 10^{-6})}{1.71 \times 10^4}$$

o

$$T = 1225 \text{ K} = 952\,^\circ\text{C}.$$

PROBLEMA 5.3

Supóngase que el gradiente en la concentración de carbono descrito en el Ejemplo 5.3 tiene lugar a 1100 °C en lugar de a 1000 °C. Se pide calcular el flujo de átomos de carbono para este caso.

PROBLEMA 5.4

En el Ejemplo 5.4 se calculó el tiempo para obtener un determinado perfil de concentración utilizando la tabla de la función error. El contenido de carbono en la superficie era de un 1.0 por ciento en peso, y a 1 mm de la superficie era del 0.6 por ciento en peso. Para ese tiempo de difusión, ¿cuál es el contenido de carbono a una distancia de **(a)** 0.5 mm de la superficie y **(b)** 2 mm de la superficie?

PROBLEMA 5.5

Repítase el Problema 5.4 utilizando el método gráfico del Ejemplo 5.5.

PROBLEMA 5.6

En el Ejemplo 5.6 se calculó la temperatura de carburación para un perfil de concentración de carbono dado. Obténgase la temperatura de carburación si el perfil dado se hubiera obtenido en 8 horas, en lugar de 10 horas, como se especificó inicialmente.

5.4. DIFUSIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO

En la Figura 5.10 se muestra el cambio con el tiempo del perfil de concentración para procesos como la carburación. En la Figura 5.16 se muestra una observación similar para un proceso con condiciones de contorno ligeramente distintas. En este caso, la relativamente alta concentración de las especies que se difunden, c_h, se mantiene constante con el tiempo, igual que se mantenía constante c_s en la Figura 5.10, pero la concentración relativamente baja, c_l, en x_0 también se mantiene constante con el tiempo. En consecuencia, los perfiles de concentración no lineales para tiempos mayores que cero (por ejemplo, t_1 y t_2 en la Figura 5.16) se aproximan a una línea recta después de un tiempo relativamente largo (por ejemplo, t_3 en la Figura 5.16). Este perfil de concentración *lineal* no cambia para tiempos mayores

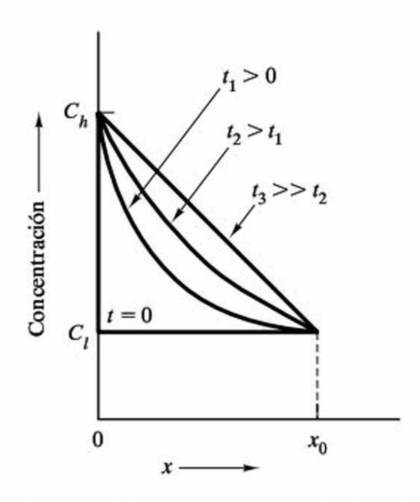
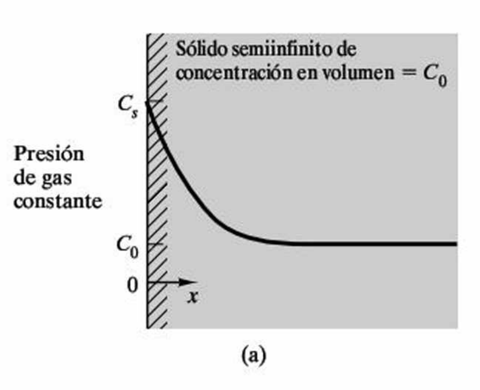


Figura 5.16. Solución a la segunda ley de Fick (Ecuación 5.10) en el caso de un sólido de espesor x_0, concentración en superficie de las especies que se difunden c_h y c_l, y coeficiente de difusión constante D. Para tiempos largos (por ejemplo, t_3), el perfil lineal de concentración es un ejemplo de difusión estacionaria.



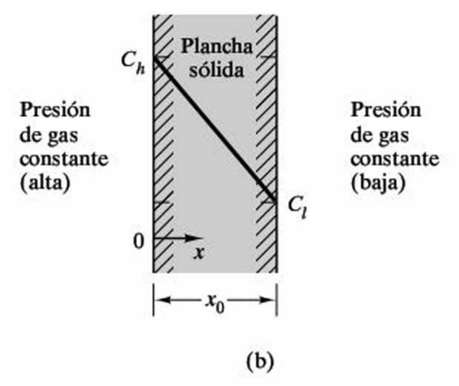


Figura 5.17. Configuraciones esquemáticas en ambientes gaseosos que conducen, tras un largo periodo de tiempo, a perfiles de difusión representativos de (a) difusión en estado no estacionario (Figura 5.10) y (b) difusión en estado estacionario (Figura 5.16).

mientras se mantengan fijos c_h y c_l. Este caso límite es una muestra de la **difusión en estado estacionario** (es decir, transporte de masa que se mantiene invariable con el tiempo). El gradiente de concentración definido por la Ecuación 5.8 adquiere una forma excepcionalmente sencilla en este caso:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{c_h - c_l}{0 - x_0} = -\frac{c_h - c_l}{x_0}. \tag{5.14}$$

En el caso de la carburación representado en la Figura 5.10, la concentración superficial c_s se hacía invariable manteniendo una presión atmosférica con una cantidad de carbono fija en la superficie $x = 0$. Del mismo modo, c_h y c_l se mantienen fijos en el caso representado en la Figura 5.16. Una placa de material de espesor x_0 se mantiene entre dos atmósferas gaseosas: una atmósfera a alta presión en $x = 0$, que produce la concentración fija c_h, y una atmósfera de baja presión sobre la superficie $x = x_0$, que produce la concentración c_l (Figura 5.17).

Una aplicación corriente de la difusión estacionaria es la utilización de materiales como membranas de purificación de gases. Por ejemplo, una fina chapa metálica de paladio es permeable al hidrógeno gaseoso, pero no a los gases atmosféricos comunes, como el oxígeno, nitrógeno y vapor de agua. Introduciendo la mezcla gaseosa «impura» en el lado de alta presión de la Figura 5.17b y manteniendo una presión reducida y constante en el lado de baja presión, pasará a través de la chapa de paladio un flujo estacionario de hidrógeno purificado.

EJEMPLO 5.7

Una chapa de paladio de 5 mm de espesor con un área transversal de 0.2 m^2 se emplea como membrana de difusión estacionaria para purificar hidrógeno. Si la concentración de hidrógeno en el lado de alta presión (gas impuro) de la chapa es de 0.3 kg/m^3 y el coeficiente de difusión del hidrógeno en Pd es 1.0×10^{-8} m^2/s, calcúlese la masa de hidrógeno purificada por hora.

SOLUCIÓN

La primera ley de Fick (Ecuación 5.8) se simplifica para el gradiente estacionario de concentración de la Ecuación 5.14, obteniéndose

$$\begin{aligned} J_x &= -D(\partial c/\partial x) = [-(c_h - c_l)/x_0] \\ &= -(1.0 \times 10^{-8}\ \mathrm{m^2/s})[-(1.5\ \mathrm{kg/m^3} - 0.3\ \mathrm{kg/m^3})/(5 \times 10^{-3}\ \mathrm{m})] \\ &= 2.4 \times 10^{-6}\ \mathrm{kg/m^2 \cdot s} \times 3.6 \times 10^3\ \mathrm{s/h} = 8.64 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg/m^2 \cdot h}. \end{aligned}$$

La masa total de hidrógeno purificada será el producto de este flujo por el área de la membrana:

$$m = J_x \times A = 8.64 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg/m^2 \cdot h} \times 0.2\ \mathrm{m^2} = 1.73 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg/h}.$$

PROBLEMA 5.7

Para la membrana purificadora del Ejemplo 5.7, ¿cuánto hidrógeno sería purificado por hora si la membrana utilizada tuviera un espesor de 3 mm, manteniéndose el resto de las condiciones?



EL MUNDO MATERIAL

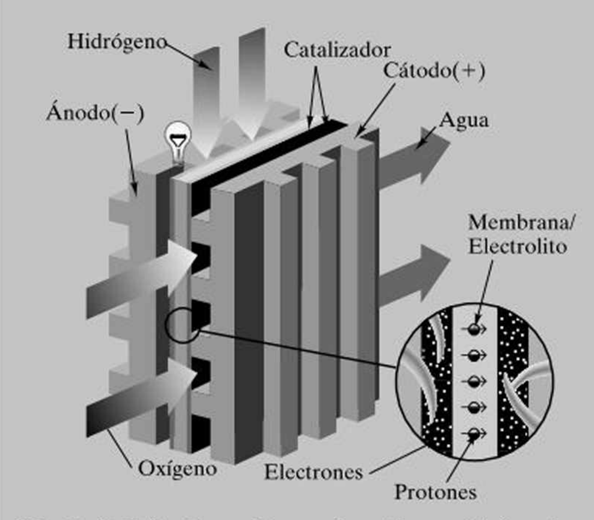
Difusión en pilas de combustible

William Grove, jurista inglés y aficionado a la física, descubrió en 1839 el principio de las pilas de combustible. Grove utilizó cuatro grandes pilas, cada una de las cuales contenía hidrógeno y oxígeno, para obtener energía eléctrica que usó a su vez para descomponer el agua que contenía otra celda en oxígeno e hidrógeno. En 1842 escribió al gran químico y físico inglés Michael Faraday: «No puedo menos que considerarlo como un experimento importante». La confidencia de Grove fue bastante apropiada, aunque algo prematura.

Tuvo que pasar más de un siglo, hasta 1959, para que la NASA demostrara el potencial de las pilas de combustible para proporcionar energía durante los vuelos espaciales. Esta demostración estimuló a la industria a investigar aplicaciones en la década de los 60, pero los obstáculos técnicos y las altas inversiones necesarias impidieron la comercialización. En 1984 la Oficina de Tecnologías de Transportes del Departamento de Energía de los Estados Unidos comenzó el sostenimiento de la investigación y desarrollo de la tecnología de

las pilas de combustible. Hoy, cientos de compañías, incluidos los principales fabricantes de automóviles, centran sus esfuerzos en esta tecnología.

La difusión juega un papel clave en el diseño de las modernas pilas de combustible. Como muestra la figura, una pila de combustible es un dispositivo de conversión de energía electroquímica. (Uno de sus principales atractivos es que resulta entre dos y tres veces más eficiente que un motor de combustión interna al transformar el combustible en potencia.) A medida que el hidrógeno fluye en la pila de combustible por el ánodo, el gas hidrógeno se separa en iones hidrógeno (protones) y electrones en la superficie del catalizador de platino. Los iones hidrógeno se difunden a través de la membrana y se combinan con el oxígeno y los electrones en la superficie de otro catalizador de platino en el lado del cátodo (produciendo agua, ¡la única emisión de una pila de combustible de hidrógeno!).



(De *Fuel-Cells-Green Power*, Los Alamos National Laboratory Report LA-UR-99-3231.)

Los electrones no pueden pasar a través de la membrana no conductora y, en su lugar, producen una corriente desde el ánodo al cátodo vía un circuito externo que proporciona suficiente energía para alimentar una bombilla. Disponiendo el suficiente número de pilas en serie, es posible obtener la energía necesaria para mover automóviles y otros sistemas a gran escala.

Actualmente la investigación para optimizar el material de la membrana está abierta. Se está trabajando con materiales tanto polímeros como cerámicos. Las investigaciones relacionadas se centran en otros combustibles distintos del hidrógeno puro, así como en la infraestructura necesaria para desarrollar estos combustibles a gran escala. El potencial de la tecnología de las pilas de combustible es bastante prometedor, más de 160 años después del «importante» experimento de William Grove, y los gobiernos y la industria privada invierten en ello millones de dólares de forma conjunta.



Prototipo de utilitario deportivo Toyota alimentado con pilas de combustible, en evaluación en la Universidad de California. (Cortesía de la Universidad de California, Davis.)

5.5. CAMINOS ALTERNATIVOS PARA LA DIFUSIÓN

Hay que realizar finalmente una advertencia acerca de la utilización de los datos de difusividad al analizar un proceso particular en un material. La Figura 5.18 muestra que los coeficientes de autodifusión para la plata varían en varios órdenes de magnitud, en función de la trayectoria del transporte por difusión. Hasta este

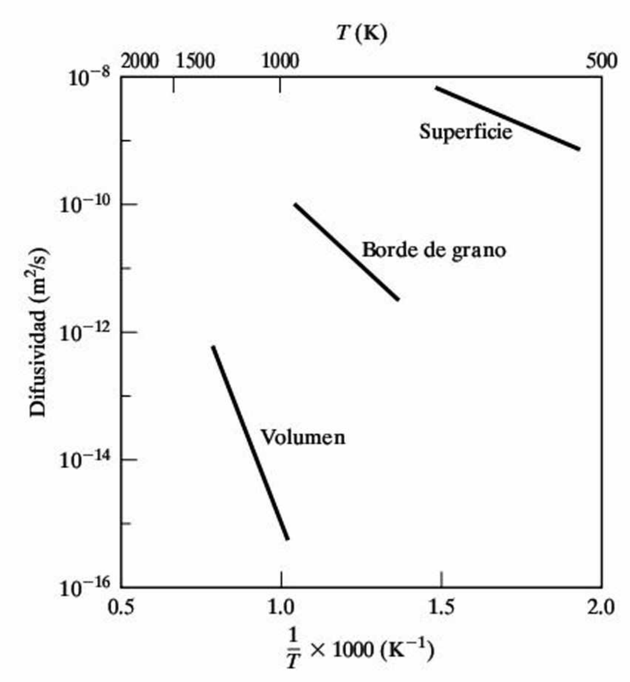


Figura 5.18. Los coeficientes de difusión de la plata dependen de la región por la que se produzca la difusión. En general, la difusividad es mayor a través de aquellas zonas de la estructura menos restrictivas. (De J. H. Brophy, R. M. Rose y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials,* Vol. 2: *Thermodynamics of Structure,* John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.)

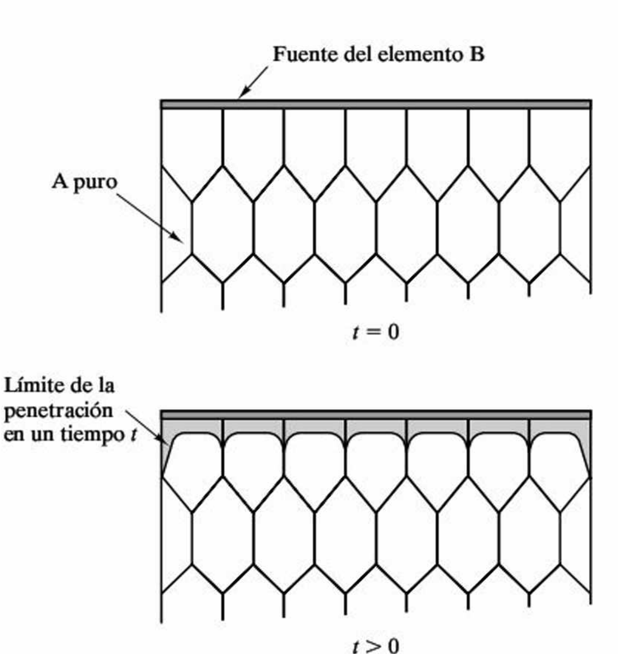


Figura 5.19. Esquema que muestra cómo un recubrimiento de una impureza B puede penetrar más profundamente por los bordes de grano e incluso más allá a lo largo de la superficie libre del policristal A, de forma congruente con los valores relativos de los coeficientes de difusión ($D_{\text{volumen}} < D_{\text{borde de grano}} < D_{\text{superficie}}$).

punto se ha considerado la **difusión en volumen**, a través de la estructura cristalina del material por medio de algún mecanismo basado en la existencia de defectos. Sin embargo, puede haber «caminos cortos» asociados a rutas en las que la difusión es más fácil. Como se aprecia en la Figura 5.18, la difusión es mucho más rápida (con un menor Q) a lo largo de un borde de grano. Como se vio en la Sección 4.4, esta zona de desajuste entre granos cristalinos adyacentes en la microestructura del material es una estructura más abierta, lo que permite que aumente la difusión por borde de grano. La superficie cristalina es una zona aún más abierta, y la **difusión superficial** permite transportar átomos más fácilmente a lo largo de la superficie libre, menos obstaculizada por átomos adyacentes. El resultado final es que

$$Q_{\text{volumen}} > Q_{\text{borde de grano}} > Q_{\text{superficie}} \quad \text{y} \quad D_{\text{volumen}} < D_{\text{borde de grano}} < D_{\text{superficie}}.$$

Esto no significa que la difusión superficial sea el proceso más importante sólo porque $D_{\text{superficie}}$ es mayor. Es más importante la cantidad de zona de difusión disponible. En la mayoría de los casos domina la difusión volumétrica. Para un material con un tamaño de grano medio muy pequeño (*véase* la Sección 4.4) y, por tanto, una gran superficie de bordes de grano, puede dominar la **difusión por borde de grano**. De forma similar, en un polvo de grano fino, con una gran área superficial, puede dominar la difusión a través de la superficie.

Para una estructura policristalina dada, la penetración de las especies que se difunden tenderá a ser mayor a lo largo de los bordes de grano e incluso mayor a lo largo de la superficie libre de la muestra (Figura 5.19).

EJEMPLO 5.8

Puede aproximarse la extensa penetración a través del borde de grano en la Figura 5.19 utilizando la expresión de la difusión semiinfinita de la Ecuación 5.11. **(a)** Tomando $D_{\text{borde de grano}} = 1.0 \times 10^{-10}$ m^2/s, calcúlese la penetración de B en A a través del borde de grano en 1 hora, definida como la distancia x a la cual $c_x = 0.01c_s$ (siendo $c_0 = 0$ inicialmente para A puro). **(b)** Análogamente, calcúlese la penetración definida de la misma manera dentro del volumen del grano, para el cual $D_{\text{volumen}} = 1.0 \times 10^{-14}$ m^2/s.

SOLUCIÓN

(a) Puede simplificarse la Ecuación 5.11 como

$$\frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{c_x - 0}{c_s - 0} = \frac{0.01c_s}{c_s} = 0.01$$

o

$$\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 1 - 0.01 = 0.99.$$

Interpolando en la Tabla 5.1 se obtiene

$$\frac{0.9928 - 0.99}{0.9928 - 0.9891} = \frac{1.90 - z}{1.90 - 1.80},$$

o

$$z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 1.824,$$

y entonces

$$x = 2(1.824)\sqrt{Dt} = 2(1.824)\sqrt{(1.0 \times 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{s})(1\ \text{h})(3.6 \times 10^3\ \text{s/h})}$$
$$= 2.19 \times 10^{-3}\ \text{m} = 2.19\ \text{mm}.$$

(b) Análogamente,

$$x = 2(1.824)\sqrt{(1.0 \times 10^{-14}\ \text{m}^2/\text{s})(1\ \text{h})(3.6 \times 10^3\ \text{s/h})}$$
$$= 21.9 \times 10^{-6}\ \text{m} = 21.9\ \mu\text{m}.$$

Nota. La penetración a través de borde de grano calculada en **(a)** es exagerada, ya que el aumento excesivo de la impureza, B, en los bordes de grano provoca que parte de ese elemento sea «absorbido» por difusión hacia los granos de A, como se indica en la Figura 5.19.

PROBLEMA 5.8

En el Ejemplo 5.8 se calculó la extensión de la penetración de la impureza a través del volumen y del borde de grano. Análogamente, calcúlese la penetración por difusión superficial, para la cual $D_{\text{superficie}} = 1.0 \times 10^{-8}$ m^2/s.

RESUMEN

Se ha visto que los defectos puntuales que se introdujeron en el Capítulo 4 desempeñan un papel fundamental en el movimiento de los átomos durante la difusión en estado sólido. Existen diferentes problemas de tipo práctico que aparecen durante la producción y la aplicación de los materiales en ingeniería que involucran a estos procesos difusionales.

Concretamente, la concentración de defectos puntuales aumenta exponencialmente con la temperatura absoluta según predice la expresión de Arrhenius. La difusión en estado sólido en los materiales cristalinos tiene lugar a través de un mecanismo de defectos puntuales, por lo que la difusividad, según se define en las leyes de Fick, también aumenta exponencialmente con la temperatura absoluta siguiendo una expresión de Arrhenius.

La formulación matemática de la difusión permite una descripción relativamente precisa de los perfiles de concentración química de las especies que se difunden. En el caso de algunas geometrías sencillas, el perfil de concentración se aproxima a una forma lineal tras un tiempo relativamente largo. Esta difusión estacionaria está bien ilustrada por el transporte de masa a través de membranas delgadas.

En el caso de materiales policristalinos de grano fino o de polvos, el transporte de materia puede estar dominado por la difusión a través del borde de grano o por la difusión superficial, respectivamente, porque en general $D_{\text{volumen}} < < D_{\text{borde de grano}} < D_{\text{superficie}}$. En consecuencia, para un sólido policristalino dado, la penetración de impurezas será mayor a lo largo de los bordes de grano, y aún mayor a lo largo de la superficie libre.

TÉRMINOS CLAVE

activación térmica
autodifusión
carburación
coeficiente de difusión
constante preexponencial
difusión
difusión en borde de grano
difusión estacionaria
difusión superficial
difusión en volumen
difusividad
distribución de Maxwell-Boltzmann
ecuación de Arrhenius
energía de activación
etapa limitadora de la velocidad
función error gaussiana
gradiente de concentración
migración de vacantes
movimiento aleatorio
primera ley de Fick
representación de Arrhenius
segunda ley de Fick
vibración térmica

REFERENCIAS

Chiang, Y., D. P. Birnie III y **W. D. Kingery,** *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1997.

Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1999.

Shewmon, P. G., *Diffusion in Solids*, 2nd ed., Minerals, Metals, and Materials Society, Warrendale, PA, 1989.

PROBLEMAS

Sección 5.1 • Procesos térmicamente activados

5.1. En los hornos de obtención de aceros, se emplean ladrillos cerámicos resistentes a altas temperaturas (refractarios) como revestimientos para contener el metal fundido. Un subproducto común del proceso de obtención del acero es un aluminosilicato cálcico (escoria), químicamente corrosivo para los refractarios. Para los refractarios de alúmina, la velocidad de corrosión es de 2.0×10^{-8} m/s a 1425 °C y 8.95×10^{-8} m/s a 1500 °C. Calcúlese la energía de activación para la corrosión de estos refractarios de alúmina.

5.2. Para un horno similar al descrito en el Problema 5.1, los refractarios de sílice tienen velocidades de corrosión de 2.0×10^{-7} m/s a 1345 °C y 9.0×10^{-7} m/s a 1510 °C. Calcúlese la energía de activación para la corrosión de estos refractarios de sílice.

5.3. La fabricación tradicional de artículos cerámicos de arcilla supone típicamente extraer el agua de hidratación de los minerales de arcilla. La constante de velocidad para la deshidratación del caolín, un mineral arcilloso común, es 1.0×10^{-4} s^{-1} a 485 °C y 1.0×10^{-3} s^{-1} a 525 °C. Calcúlese la energía de activación de la deshidratación del caolín.

5.4. Para el proceso térmicamente activado del Problema 5.3, calcúlese la constante de velocidad a 600 °C, suponiendo que es la temperatura límite superior especificada para el proceso de deshidratación.

Sección 5.2 • Producción térmica de defectos puntuales

5.5. Verifíquese que los datos representados por la Figura 5.4b corresponden a una energía de formación de 0.76 eV para un defecto en aluminio.

5.6. ¿Qué tipo de dirección cristalina corresponde al movimiento de un átomo intersticial de carbono en Fe-α entre posiciones intersticiales equivalentes (tipo $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$)? Ilústrese la respuesta con un dibujo.

5.7. Repítase el Problema 5.6 para el movimiento entre posiciones intersticiales equivalentes en Fe-γ. (*Véase* el Problema 4.2 del texto.)

5.8. ¿Qué posiciones y direcciones cristalográficas están indicadas en la migración mostrada en la Figura 5.5? [Supóngase que los átomos están en un plano (100) de un metal fcc.]

Sección 5.3 • Defectos puntuales y difusión en estado sólido

5.9. Verifíquese que los datos representados en la Figura 5.13 corresponden a una energía de activación para la difusión del carbono en Fe-α de 122 000 J/mol.

5.10. En el Ejemplo 5.3 se habló de la carburación. La descarburación de un acero también puede describirse mediante la función error. Partiendo de la Ecuación 5.11 y tomando $c_s = 0$, obténgase una expresión que describa el perfil de concentración del carbono a medida que se difunde hacia el exterior de un acero con una concentración inicial de carbono c_0. (Esta situación puede producirse colocando el acero en vacío a elevada temperatura.)

5.11. Usando la ecuación para la descarburación que se obtuvo en el Problema 5.10, dibújese el perfil de concentración del carbono hasta 1 mm de profundidad desde la superficie libre de carbono, después de 1 hora en vacío a 1000 °C. Tómese el contenido inicial de carbono en el acero igual al 0.3 por ciento en peso.

5.12. Se dice que se forma un *par de difusión* cuando se permite que dos metales se difundan uno en otro a elevada temperatura (*véase* la Figura 5.8). En el caso de un bloque

de metal puro A adyacente a un bloque de metal puro B, el perfil de concentración de A (en porcentaje atómico) tras la interdifusión está dado por

$$c_x = 50\left[1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right],$$

donde x se mide desde la entrecara original. Para un par de difusión con $D = 10^{-14}$ m^2/s, dibújese el perfil de concentración del metal A en un intervalo de 20 μm a ambos lados de la entrecara original ($x = 0$) después de 1 hora. [Nótese que $\text{erf}(-z) = -\text{erf}(z)$.]

5.13. Utilícese la información del Problema 5.12 para representar cómo progresa la interdifusión de dos metales, X e Y, cuando $D = 10^{-12}$ m^2/s. Dibújese el perfil de concentración del metal X en un intervalo de 300 μm a ambos lados de la entrecara inicial, después de 1, 2 y 3 horas.

5.14. Utilizando los resultados del Problema 5.12, y suponiendo que el perfil dado correspondía a una temperatura de 1000 °C, superpóngase el perfil de concentración del metal A para el mismo par de difusión, para 1 hora, pero calentado a 1200 °C, a la cual $D = 10^{-13}$ m^2/s.

5.15. A partir de la información de los Problemas 5.12 y 5.14, calcúlese la energía de activación para la interdifusión de los metales A y B.

5.16. Utilícese el resultado del Problema 5.15 para determinar el coeficiente de difusión para la interdifusión de los metales A y B a 1400 °C.

5.17. Empleando los datos de la Tabla 5.2, calcúlese el coeficiente de autodifusión del hierro en hierro bcc a 900 °C.

5.18. Empleando los datos de la Tabla 5.2, calcúlese el coeficiente de autodifusión del hierro en hierro fcc a 1000 °C.

5.19. Empleando los datos de la Tabla 5.2, calcúlese el coeficiente de autodifusión del cobre en cobre a 1000 °C.

5.20. La difusividad del cobre en una aleación de bronce comercial es 10^{-20} m^2/s a 400 °C. La energía de activación para la difusión del cobre en este sistema es de 195 kJ/mol. Calcúlese la difusividad a 600 °C.

5.21. El coeficiente de difusión del níquel en un acero inoxidable austenítico (con estructura fcc) es 10^{-22} m^2/s a 500 °C y 10^{-15} m^2/s a 1000 °C. Calcúlese la energía de activación para la difusión del níquel en esta aleación en ese intervalo de temperaturas.

• **5.22.** Demuéstrese que la relación entre la concentración de vacantes y los cambios dimensionales para el caso que se muestra en la Figura 5.4 es aproximadamente

$$\frac{n_v}{n_{\text{posiciones}}} = 3\left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a}\right).$$

[Téngase en cuenta que $(1 + x)^3 \simeq 1 + 3x$ cuando x es pequeño.]

• **5.23.** Los datos de difusión en la ciencia de materiales se utilizan corrientemente para identificar el mecanismo que actúa en distintos fenómenos. Esto se hace por comparación entre las energías de activación. Por ejemplo, considérese la oxidación de una aleación de aluminio. El mecanismo que controla la velocidad del proceso es la difusión de los iones a través de la capa superficial de Al_2O_3, lo que significa que la velocidad de crecimiento del espesor de la capa de óxido es directamente proporcional al coeficiente de difusión. Puede especificarse si la oxidación está controlada por la difusión de los iones Al^{3+} o por la difusión de los iones O^{2-} comparando la energía de activación de las dos especies, dada en la Tabla 5.3. Sabiendo que la constante de velocidad para el crecimiento de la capa de óxido es 4.00×10^{-8} $kg/(m^4 \cdot s)$ a 500 °C y 1.97×10^{-4} $kg/(m^4 \cdot s)$ a 600 °C, determínese si el proceso de oxidación está controlado por la difusión de los iones Al^{3+} o por la de los iones O^{2-}.

5.24. La *distancia de difusión*, λ, es un término común cuando se trata de caracterizar la producción de semiconductores mediante el control en la difusión de las impurezas en un material de alta pureza. El valor de λ se toma como $2\sqrt{Dt}$, donde λ representa la distancia a la que se ha difundido la impureza con un coeficiente de difusión D, en un período de tiempo t. Calcúlese la distancia de difusión del B en Ge en un tiempo total de 30 minutos a una temperatura de **(a)** 800 °C y **(b)** 900 °C.

Sección 5.4 • Difusión en estado estacionario

5.25. A través de la pared de un horno de acero de 2 mm de espesor, existe una presión diferencial de nitrógeno. Tras un cierto tiempo, se establece a través de la pared un estado de difusión estacionaria de nitrógeno. Sabiendo que la concentración de nitrógeno en la superficie de la pared a alta presión es de 2 kg/m^3 y en la superficie de

baja presión es de 0.2 kg/m^3, calcúlese el flujo de nitrógeno a través de la pared (en kg/m$^2 \cdot$h) si el coeficiente de difusión del nitrógeno en ese acero es de 1.0×10^{-10} m^2/s a la temperatura de operación del horno.

5.26. Para el horno descrito en el Problema 5.25, se han realizado cambios de diseño que incluyen una pared más gruesa (3 mm) y una menor temperatura de operación que reduce la difusividad del nitrógeno a 5.0×10^{-11} m^2/s. ¿Cuál sería el flujo estacionario de nitrógeno a través de la pared en este caso?

5.27. Muchos hornos de laboratorio tienen pequeñas ventanas de vidrio que proporcionan acceso visual a las muestras. La fuga de la atmósfera del horno a través de esas ventanas puede ser un problema. Considérese una ventana de 3 mm de espesor de sílice vítrea en un horno que contiene una atmósfera inerte de helio. Para una ventana con un área de 600 mm^2, calcúlese el flujo estacionario de gas helio (en átomos/s) a través de la ventana si la concentración de helio en la superficie de alta presión de la ventana (interior del horno) es de 6.0×10^{23} átomos/m^3 y en la superficie de baja presión (exterior) es prácticamente cero. El coeficiente de difusión del helio en sílice vítrea a la temperatura de la ventana es de 1.0×10^{-10} m^2/s.

5.28. En la Figura 4.25 se muestra que la adición de Na_2O a la sílice vítrea tiende a «estrechar» la estructura, pues los iones Na^+ rellenan los huecos existentes en la estructura de la sílice. Esta característica estructural puede tener un efecto significativo sobre la difusión gaseosa descrita en el Problema 5.27. Considérese que se reemplaza la ventana de sílice vítrea por otra ventana de silicato sódico (que contenga un 30 por ciento molar de Na_2O) de las mismas dimensiones. Para ese vidrio de silicato sódico, la concentración de helio en la superficie de alta presión de la ventana se reduce a 3.0×10^{22} átomos/m^3. De forma similar, el coeficiente de difusión del helio en el vidrio de silicato sódico a la temperatura de la ventana se reduce a 2.5×10^{-12} m^2/s. Calcúlese el flujo estacionario de gas helio (en átomos/s) a través de la nueva ventana.

Sección 5.5 • Caminos alternativos para la difusión

5.29. En la representación de Arrhenius de la Figura 5.18, se observa que $D_{\text{borde de grano}} = 3.2 \times 10^{-12}$ m^2/s a una temperatura de 457 °C, y $D_{\text{borde de grano}} = 1.0 \times 10^{-10}$ m^2/s a una temperatura de 689 °C. Utilizando estos datos, calcúlese la energía de activación para la difusión a través del borde de grano en plata.

5.30. En la representación de Arrhenius de la Figura 5.18, se observa que $D_{\text{superficie}} = 7.9 \times 10^{-10}$ m^2/s a una temperatura de 245 °C, y $D_{\text{superficie}} = 6.3 \times 10^{-9}$ m^2/s a una temperatura de 398 °C. Utilizando estos datos, calcúlese la energía de activación para la difusión superficial en plata.

5.31. A veces puede verse la contribución de la difusión a través de bordes de grano mediante medidas de difusividad realizadas sobre muestras policristalinas de tamaño de grano creciente. Como ejemplo, represéntense los siguientes datos (ln D vs. ln [tamaño de grano]) para el coeficiente de difusión de Ni^{2+} en NiO a 480 °C, medido en función del tamaño de grano de la muestra.

Tamaño de grano (μm)	D(m^2/s)
1	1.0×10^{-19}
10	1.0×10^{-20}
100	1.0×10^{-21}

5.32. Utilizando la gráfica del Problema 5.31, estímese el coeficiente de difusión del Ni^{2+} en NiO a 480 °C, para un material con un tamaño de grano de 20 μm.

Capítulo 6

Propiedades mecánicas

6.1. Tensión frente a deformación
Metales
Cerámicos y vidrios
Polímeros
6.2. Deformación elástica
6.3. Deformación plástica
6.4. Dureza
6.5. Fluencia y relajación de tensiones
6.6. Deformación viscoelástica
Vidrios inorgánicos
Polímeros orgánicos
Elastómeros

Como se indicó en el Capítulo 1, probablemente los materiales más cercanos a la profesión del ingeniero son los metales, como el acero estructural. En este capítulo se estudiarán algunas de las principales propiedades mecánicas de los metales: tensión frente a deformación, dureza y fluencia. Aunque este capítulo proporciona una introducción al estudio de estas propiedades, en los Capítulos 9 y 10 se presentará una valoración de la versatilidad de los metales. En el Capítulo 9 se analizará la evolución de la microestructura en relación con los diagramas de fases. En el Capítulo 10 se estudiará el tratamiento térmico basado en la cinética de las reacciones en el estado sólido. Cada uno de dichos temas está relacionado con modos de «ajuste fino» de las propiedades de determinadas aleaciones dentro de un amplio intervalo de valores.

Muchas de las propiedades mecánicas de los metales también se aplican a los cerámicos, aunque los valores de dichas propiedades pueden ser muy diferentes en ambos casos. Por ejemplo, la fractura frágil y la fluencia desempeñan un importante papel en las aplicaciones estructurales de los cerámicos. La estructura amorfa de los vidrios conduce a una deformación a elevada temperatura por medio de un mecanismo de flujo viscoso. La obtención de vidrios templados resistentes a la fractura depende del control preciso de la viscosidad.

Se continuará el análisis de las propiedades mecánicas de los materiales inorgánicos, metales y cerámicos, con un análisis similar de las propiedades mecánicas de los polímeros orgánicos. En el mundo de la ingeniería hay una tendencia a incrementar en el diseño la proporción de los denominados *polímeros de ingeniería*, que poseen suficiente resistencia y rigidez para sustituir a metales estructurales tradicionales. A menudo, se observa que los polímeros muestran comportamientos asociados a su estructura molecular de cadena larga. La deformación viscoelástica es un ejemplo importante.

6.1. TENSIÓN FRENTE A DEFORMACIÓN

Los metales se emplean en los diseños de ingeniería por muchas razones, pero generalmente se utilizan como elementos estructurales. Por ello, en este capítulo se comenzará por analizar las propiedades mecánicas de los metales.

METALES

La recopilación de propiedades mecánicas que se realiza a continuación no es exhaustiva pero pretende dar cobertura a los principales factores relacionados con la selección de un material duradero para aplicaciones estructurales bajo una gran variedad de condiciones de servicio. A medida que se avance en dichas propiedades se hará un esfuerzo para emplear en los ejemplos un conjunto de metales y aleaciones extenso y consistente con el fin de poner de manifiesto datos típicos y, en especial, las tendencias de datos importantes. La Tabla 6.1 recoge quince clases de metales y aleaciones ejemplo, donde cada clase representa uno de los grupos que se verán en el Capítulo 11, dedicado a los metales.

Tabla 6.1. Algunas aleaciones metálicas típicas.

Aleación	Designación UNS[a]	Constituyente principal	Principales elementos aleantes (% en peso)															
			C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Mg	Al	Zn	Sn	Fe	Zr	Ag	Pd
1. Acero al carbono: 1040 estirado en frío, reducción en caliente, sin aliviar tensiones	G10400	Fe	0.4	0.75														
2. Acero de baja aleación: 8630 estirado en frío, reducción en caliente, sin aliviar tensiones	G86300	Fe	0.3	0.8	0.2	0.5	0.5	0.2										
3. Aceros inoxidables	S30400	Fe	0.08	2.0	1.0	19.0	9.0											
a. Inoxidable tipo 304 en barra, acabado en caliente y recocido	S30400	Fe	0.08	2.0	1.0	19.0	9.0											
b. Inoxidable tipo 304 sometido a ensayo de fatiga longitudinal																		
c. Inoxidable tipo 410, revenido a 595 °C	S41000	Fe	0.15	1.0	1.0	12.0												
4. Acero de herramientas: L2 (baja aleación, propósito especial), temple en aceite desde 855 °C y revenido simple a 425 °C	T61202	Fe	0.7	0.5		1.0			0.2									
5. Superaleación férrea: Inoxidable tipo 410 (*véase* la aleación 3c)																		
6. Fundiciones																		
a. Fundición dúctil, temple y revenido		Fe	3.65	0.52	2.48		0.78			0.15								
b. Fundición dúctil, 60-40-18 (ensayada a tracción)	F32800	Fe	3.0		2.5													
7. Aluminio																		
a. 3003-H14	A93003	Al		1.25							1.0							
b. 2048, plancha	A92048	Al		0.40						3.3	1.5							

Tabla 6.1. *Continuación.*

Aleación	Designación UNS[a]	Constituyente principal	Principales elementos aleantes (% en peso)															
			C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Mg	Al	Zn	Sn	Fe	Zr	Ag	Pd
8. Magnesio																		
a. AZ31B, chapa con un fuerte laminado	M11311	Mg		0.2								3.0	1.0					
b. AM100A, aleación de moldeo, estado de tratamiento F	M10100	Mg		0.1								10.0						
9. a. Titanio: Ti-5Al-2.5Sn, grado estándar	R54520	Ti										5.0		2.5				
b. Titanio: Ti-6Al-4V, grado estándar	R56400	Ti							4.0			6.0						
10. Cobre: bronce al aluminio, al 9% acabado en frío	C62300	Cu										10.0			3.0			
11. Níquel: Monel 400, laminado en caliente	N04400	Ni (66.5%)								31.5								
12. Cinc: AC41A, aleación No. 5 de moldeo a presión	Z35530	Zn								1.0	0.04	4.0						
13. Plomo: aleación para soldadura 50Pb-50Sn		Pb												50.				
14. Metal refractario: Nb-1Zr, R04261 recristalizado (grado comercial)		Nb														1.0		
15. Metal precioso: aleación de oro dental		Au (76%)								8.0							13.0	2.0

[a] Las designaciones de aleación y las propiedades asociadas que se citan en las Tablas 6.2, 6.4 y 6.11 proceden de *Metals Handbook*, 8th ed., Vol. 1, y 9th ed., Vols. 1-3, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1961, 1978, 1979 y 1980.

Tal vez las cuestiones más sencillas que un ingeniero de diseño se puede plantear acerca de un material estructural sean las siguientes: (1) «¿Qué resistencia posee?» y (2) «¿Qué deformación cabe esperar para una determinada carga?». Esta descripción básica del material se obtiene mediante el *ensayo de tracción*. La Figura 6.1 ilustra este sencillo ensayo. A medida que la probeta es sometida a tracción a velocidad constante, se va registrando la carga necesaria para producir un determinado alargamiento. El resultado inmediato de un ensayo de este tipo es la curva carga-alargamiento (Figura 6.2). Al normalizar los datos de la Figura 6.2 en función de la geometría de la probeta, se obtiene una información más general acerca de las características del material. La curva resultante *tensión-deformación* se muestra en la Figura 6.3. En ella se define la **tensión ingenieril**, σ, como

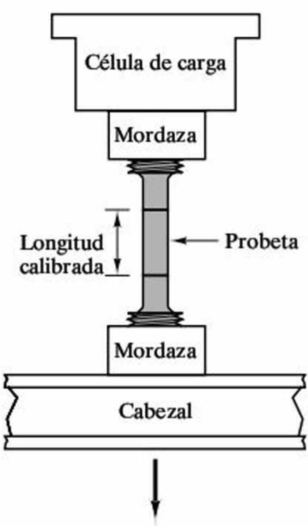


Figura 6.1. Ensayo de tracción.

$$\sigma = \frac{P}{A_0}, \tag{6.1}$$

donde P es la carga aplicada sobre la probeta, con un área transversal inicial (correspondiente a una valor de tensión nulo), A_0. La *sección transversal de la probeta* hace referencia a la región próxima a la zona central de la longitud de la probeta. Las probetas se fabrican de forma que el área transversal de esta zona sea uniforme e inferior al área transversal de los extremos en los que se sujeta a la máquina de ensayos. Esta zona de menor área, conocida como **longitud calibrada**, sufre la mayor concentración de tensiones, por lo que cualquier deformación significativa a tensión elevada se localiza en ella. La **deformación ingenieril**, ε, se define como

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}, \tag{6.2}$$

donde l es la longitud de la zona calibrada correspondiente a una carga determinada y l_0 es la longitud calibrada inicial (correspondiente a un valor de tensión nulo). La Figura 6.3 se divide en dos zonas diferenciadas: (1) la zona de deformación elástica y (2) la zona de deformación plástica. La **deformación elástica** es una

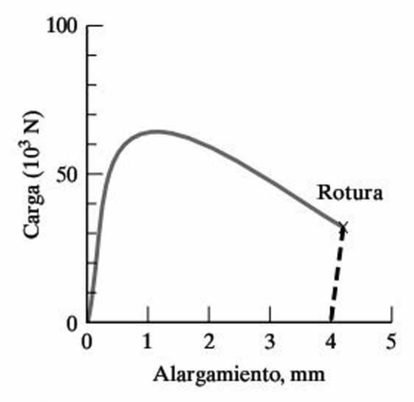


Figura 6.2. Curva de carga frente a alargamiento obtenida en un ensayo de tracción. La probeta era aluminio 2024-T81.

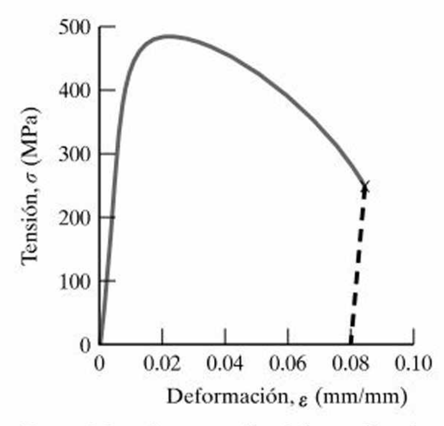


Figura 6.3. Curva tensión-deformación obtenida al normalizar los datos de la Figura 6.2 con la geometría de la probeta.

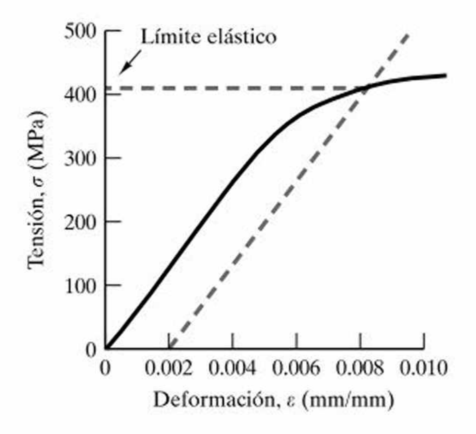


Figura 6.4. El límite elástico se define mediante la intersección de la curva tensión-deformación con una recta, paralela al tramo elástico, que pase por el punto de deformación del 0.2 por ciento. Es una indicación apropiada del inicio de la deformación plástica.

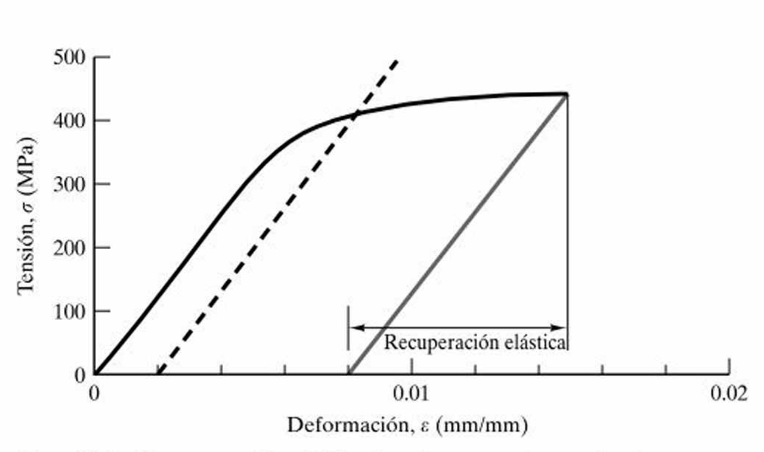


Figura 6.5. La recuperación elástica tiene lugar cuando se retira la carga aplicada sobre una probeta que ya ha experimentado deformación plástica.

deformación no permanente. Se recupera completamente al retirar la carga. La región elástica de la curva tensión-deformación es el tramo lineal inicial. La **deformación plástica** es una deformación permanente. No se recupera al retirar la carga, aunque sí se recupera una pequeña componente de deformación elástica. La región plástica es el tramo no lineal que se obtiene una vez que la deformación total supera el límite de deformación elástica. A menudo resulta difícil determinar con precisión el punto en el que la curva tensión-deformación se aparta de la linealidad y entra en la zona plástica. El convenio usual consiste en definir el **límite elástico** (R_p) como la intersección de la curva de deformación con una línea recta paralela al tramo elástico y que corta al eje de deformación en el 0.2 por ciento (Figura 6.4). El límite elástico así definido ($R_{p0.2}$) representa la tensión necesaria para producir esa pequeña deformación permanente (0.2 por ciento). La Figura 6.5 indica la pequeña recuperación elástica que tiene lugar cuando se retira una carga aplicada correspondiente a la zona plástica.

La Figura 6.6 recoge las propiedades mecánicas clave que se obtienen del ensayo de tracción. La pendiente de la curva tensión-deformación en la zona elástica es el **módulo elástico**, E, también conocido como **módulo de Young**[1]. La linealidad de la curva tensión-deformación en la zona elástica es una corroboración gráfica de la **ley de Hooke**[2]:

$$\sigma = E\varepsilon. \qquad \textbf{(6.3)}$$

[1] Thomas Young (1773-1829), físico y médico inglés, fue el primero en definir el módulo elástico. Aunque su contribución otorgó fama a su nombre dentro del campo de la mecánica del sólido, sus logros más importantes se desarrollaron en el terreno de la óptica. Fue uno de los responsables de la aceptación de la teoría ondulatoria de la luz.

[2] Robert Hooke (1635-1703), físico inglés, fue uno de los científicos más brillantes del siglo XVII así como una de sus personalidades más ariscas. Sus discusiones con colegas científicos como Sir Isaac Newton no desprestigiaron sus logros, entre los que se incluyen la ley del comportamiento elástico (Ecuación 6.3) y la acuñación del término «celda» para describir los bloques estructurales de que están construidos los sistemas biológicos que descubrió en sus estudios con el microscopio óptico.

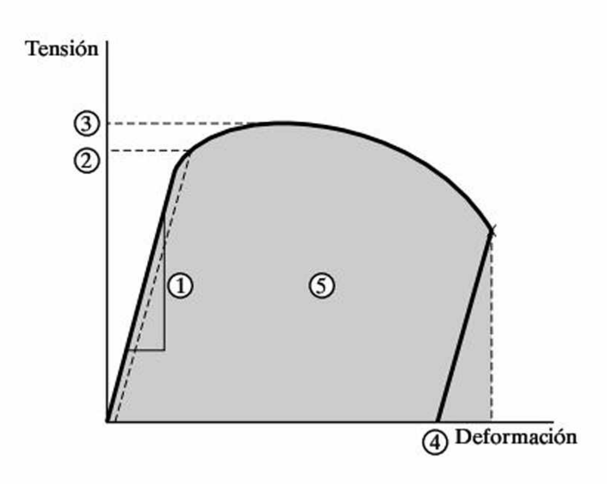


Figura 6.6. Las propiedades mecánicas clave obtenidas en un ensayo de tracción son: 1, módulo elástico, E; 2, límite elástico, $R_{p0.2}$; 3, resistencia a tracción, R_m; 4, ductilidad, $100 \times \varepsilon_{rotura}$ (nótese que tiene lugar una recuperación elástica antes de la rotura); y 5, tenacidad $= \int \sigma \, d\varepsilon$ (medida bajo carga; por lo tanto, la línea discontinua es vertical).

El módulo elástico, E, proporciona una información muy práctica. Representa la rigidez del material (esto es, su resistencia a la deformación elástica), y se manifiesta como la cantidad de deformación durante la utilización normal del material por debajo de su límite elástico y también como el grado de recuperación elástica del material durante el conformado. Al igual que el módulo elástico, E, el límite elástico tiene un significado práctico más amplio. Representa la resistencia del metal a la deformación permanente y también indica la facilidad con la que el material puede ser conformado mediante las operaciones de laminado y estirado.

Aunque se está centrando la atención en el comportamiento de los metales bajo cargas de tracción, el aparato de ensayo mostrado en la Figura 6.1 se emplea también para realizar ensayos de compresión. En realidad el módulo elástico tiende a ser el mismo cuando se ensaya una aleación metálica bien a tracción, bien a compresión. Más adelante se verá que el comportamiento elástico bajo cargas de cizalladura está también relacionado con el módulo elástico.

Debería destacarse que en muchos diseños en ingeniería, especialmente en el campo aeroespacial, es más interesante la resistencia por unidad de masa que la resistencia o la densidad individuales del material. (Si dos aleaciones poseen la resistencia adecuada, es preferible aquella de menor densidad por el potencial ahorro de combustible.) La resistencia por unidad de densidad (o de masa) se denomina generalmente **resistencia específica**, o **relación resistencia-peso**, y se analiza en relación con los materiales compuestos en la Sección 14.5. Otro concepto importante desde el punto de vista práctico es el de **tensiones residuales**, que se definen como las tensiones que quedan en el interior de un material después de aplicar y retirar una carga. Estas tensiones suelen aparecer tras distintos tratamientos termomecánicos, como el soldeo o el mecanizado.

Según avanza la deformación plástica representada en la Figura 6.6 para valores de tensión por encima del límite elástico, la tensión ingenieril sigue aumentando hasta alcanzar un valor máximo. Esta tensión máxima se denomina *resistencia última a la tracción* o, simplemente, **resistencia a la tracción** (R_m). Dentro de la zona de la curva tensión-deformación comprendida entre $R_{p0.2}$ y R_m, la resistencia aumenta a medida que aumenta la deformación, fenómeno que se conoce como **endurecimiento por deformación**. Representa un factor importante en el confor-



Figura 6.7. Estricción en una probeta de un ensayo de tracción dentro de su longitud calibrada tras un alargamiento superior al correspondiente a la resistencia a tracción. (Cortesía de R. S. Wortman.)

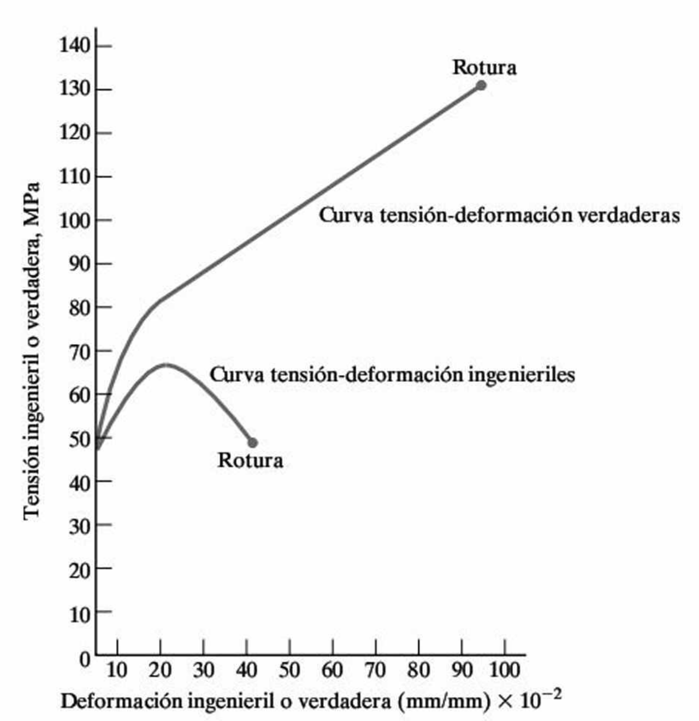


Figura 6.8. La tensión verdadera (carga dividida por el área instantánea en la zona de estricción) continúa creciendo hasta el punto de rotura, en contraste con el comportamiento de la tensión ingenieril. (De R. A. Flinn y P. K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications,* 2nd ed., Houghton Mifflin Company, 1981, utilizado con permiso.)

mado de materiales mediante **deformación en frío (acritud)**, esto es, deformación plástica a temperaturas bastante inferiores a la mitad de la temperatura absoluta de fusión. Podría parecer, a partir de la Figura 6.6, que la deformación plástica más allá de R_m ablanda el material debido a que cae la tensión ingenieril. Por el contrario, esta disminución de la tensión es simplemente el resultado de que la tensión y deformación ingenieriles se definen en relación con las dimensiones iniciales de la probeta. Cuando la tensión alcanza el valor de la resistencia a tracción, la probeta comienza a sufrir una *estricción* dentro de la longitud calibrada (*véase* la Figura 6.7). La tensión verdadera ($\sigma_v = P/A_{real}$) continúa aumentando hasta alcanzar el punto correspondiente a la rotura (*véase* la Figura 6.8).

En muchos metales y aleaciones, la región de la curva tensión verdadera frente a deformación verdadera comprendida entre el comienzo de la deformación plástica (que se corresponde con el límite elástico en la curva tensión ingenieril-deformación ingenieril) y el comienzo de la estricción (que se corresponde con la resistencia a tracción en la curva tensión ingenieril-deformación ingenieril) puede aproximarse mediante la expresión

$$\sigma_T = K\varepsilon_T^n \quad \textbf{(6.4)}$$

donde K y n son constantes, cuyos valores para metales y aleaciones dependen de su historia termomecánica (es decir, del grado de deformación en frío o del trata-

miento térmico). En otras palabras, la curva tensión verdadera frente a deformación verdadera en esa zona es prácticamente una línea recta si se representa en escala logarítmica. La pendiente de esa recta es el parámetro n, que se denomina **exponente de endurecimiento por deformación**. En el caso de aceros de bajo contenido en carbono utilizados para piezas de geometría complicada, el valor de n normalmente es aproximadamente 0.22. Valores mayores, hasta 0.26, indican una mayor capacidad para ser deformados durante los procesos de conformado sin que se produzca un adelgazamiento excesivo o la rotura de la pieza.

La tensión ingenieril a rotura de la Figura 6.6 es menor que la resistencia a tracción y, en ocasiones, incluso inferior a $R_{p0.2}$. Desafortunadamente, la complejidad de las últimas etapas de la estricción hace que el valor de la tensión de rotura varíe sustancialmente de una probeta a otra. Resulta más útil la deformación a rotura. La **ductilidad** se cuantifica frecuentemente como el alargamiento porcentual a rotura ($=100 \times \varepsilon_{rotura}$). Otra definición de ductilidad menos empleada es el porcentaje de reducción de área [$=(A_0 - A_{final})/A_0$]. Los valores de ductilidad que se obtienen de estas dos definiciones no son iguales, por lo general. También debería tenerse en cuenta que el valor del alargamiento porcentual a rotura es función de la longitud calibrada que se emplee. Los valores tabulados corresponden frecuentemente a una longitud de medida de 50 mm. La ductilidad indica la capacidad general del metal para ser deformado plásticamente. Las implicaciones prácticas de esta capacidad de deformación incluyen la conformabilidad durante la fabricación y la relajación de tensiones localmente elevadas en los frentes de las grietas durante la carga estructural (*véase* la sección acerca de la tenacidad de fractura en el Capítulo 8).

También resulta útil conocer si una aleación es, a la vez, resistente y dúctil. Una aleación de elevada resistencia que además sea frágil puede resultar tan poco útil como una aleación deformable con una resistencia inaceptablemente baja. La Figura 6.9 compara estos dos casos extremos con una aleación con elevada resistencia y una ductilidad importante. El término **tenacidad** se emplea para describir esta combinación de propiedades. La Figura 6.6 muestra que esta propiedad puede definirse convenientemente como el área total bajo la curva tensión-deformación.

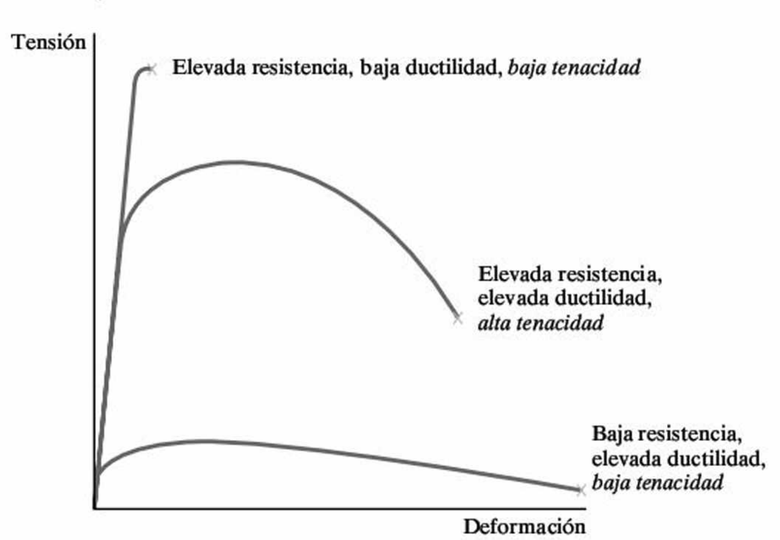


Figura 6.9. La tenacidad de una aleación depende de una combinación de resistencia y ductilidad.

Debido a que normalmente no se dispone de los datos $\sigma - \varepsilon$ integrados, se suele pedir que se indiquen las magnitudes relativas a resistencia ($R_{p0.2}$ y R_m) y la ductilidad (porcentaje de alargamiento a rotura).

En la Tabla 6.2 se indican los valores de cuatro de los cinco parámetros básicos del ensayo de tracción (definidos en la Figura 6.6) para las aleaciones de la Tabla 6.1. En la Tabla 6.3 se indican los valores de los parámetros de endurecimiento por deformación de la Ecuación 6.4, K y n.

La apariencia general de la curva tensión-deformación de la Figura 6.3 es la típica para una amplia gama de aleaciones metálicas. En el caso de ciertas aleaciones (especialmente aceros de bajo contenido en carbono), se obtiene la curva de la Figura 6.10. La distinción obvia para este último caso se halla en la finalización de la zona elástica en el **límite de cedencia**, también designado **límite superior de cedencia**. El tramo ondulado que sigue al límite de cedencia está asociado a deformación no homogénea, que comienza en un punto de concentración de tensiones (a menudo cercano a las mordazas que sujetan a la probeta). Se define un **límite inferior de cedencia**, al final del tramo ondulado y al comienzo de la deformación plástica generalizada.

Tabla 6.2. Datos del ensayo de tracción para las aleaciones de la Tabla 6.1.

Aleación	E [GPa (psi)]	$R_{p0.2}$ [MPa (ksi)]	R_m [MPa (ksi)]	Alargamiento porcentural a rotura
1. Acero al carbono 1040	200 (29×10^6)	600 (87)	750 (109)	17
2. Acero de baja aleación 8630		680 (99)	800 (116)	22
3. a. Acero inoxidable 304	193 (28×10^6)	205 (30)	515 (75)	40
c. Acero inoxidable 410	200 (29×10^6)	700 (102)	800 (116)	22
4. Acero de herramientas L2		1380 (200)	1550 (225)	12
5. Superaleación férrea (410)	200 (29×10^6)	700 (102)	800 (116)	22
6. a. Fundición dúctil, temple	165 (24×10^6)	580 (84)	750 (108)	9.4
b. Fundición dúctil, 60-40-18	169 (24.5×10^6)	329 (48)	461 (67)	15
7. a. Aluminio 3003-H14	70 (10.2×10^6)	145 (21)	150 (22)	8-16
b. Aluminio 2048, plancha	70.3 (10.2×10^6)	416 (60)	457 (66)	8
8. a. Magnesio AZ31B	45 (6.5×10^6)	220 (32)	290 (42)	15
b. Magnesio de moldeo AM100A	45 (6.5×10^6)	83 (12)	150 (22)	2
9. a. Ti-5Al-2.5Sn	107-110 ($15.5 - 16 \times 10^6$)	827 (120)	862 (125)	15
b. Ti-6-Al-4V	110 (16×10^6)	825 (120)	895 (130)	10
10. Bronce al aluminio, 9% (aleación de cobre)	110 (16.1×10^6)	320 (46.4)	652 (94.5)	34
11. Monel 400 (aleación base níquel)	179 (26×10^6)	283 (41)	579 (84)	39.5
12. Cinc AC41A			328 (47.6)	7
13. Aleación de soldadura 50:50 (aleación de plomo)		33 (4.8)	42 (6.0)	60
14. Nb-1Zr (metal refractario)	68.9 (10×10^6)	138 (20)	241 (35)	20
15. Aleación de oro dental (metal precioso)			310-380 (45-55)	20-35

Tabla 6.3. Valores típicos del parámetro de endurecimiento por deformación[a] para distintos metales y aleaciones.

Aleación	K [MPa (ksi)]	n
Acero al carbono (recocido)	530 (77)	0.26
Acero de baja aleación 4340 (recocido)	640 (93)	0.15
Acero inoxidable 304 (recocido)	1275 (185)	0.45
Al (recocido)	180 (26)	0.20
Aleación de aluminio 2024 (tratada térmicamente)	690 (100)	0.16
Cu (recocido)	315 (46)	0.54
Latón, 70Cu-30Zn (recocido)	895 (130)	0.49

Fuente: Datos de S. Kalpakjian, *Manufacturing Processes for Engineering Materials*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, 1984.

[a] Definido en la Ecuación 6.4.

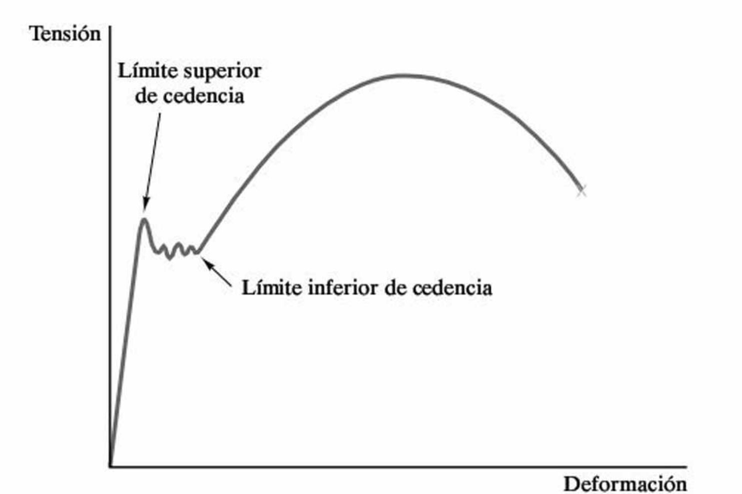


Figura 6.10. En el caso de un acero de bajo contenido en carbono, la curva tensión-deformación incluye límites de cedencia tanto superior como inferior.

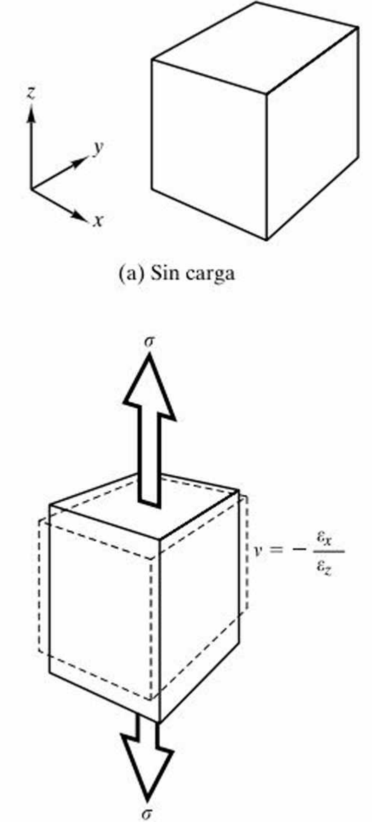


Figura 6.11. El coeficiente de Poisson (ν) caracteriza la contracción perpendicular a la dilatación producida por una tensión de tracción.

En la Figura 6.11 se muestra otra característica importante de la deformación elástica, a saber, una contracción transversal al alargamiento generado por una tensión de tracción. Este efecto está caracterizado por el **coeficiente de Poisson**[3], ν

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} \tag{6.5}$$

[3] Simeon-Denis Poisson (1781-1840), matemático francés, fue el sucesor de Fourier en una plaza de personal docente de la École Polytechnique. Aunque no obtuvo resultados originales de la forma en que lo hiciera Fourier, Poisson fue un maestro en la aplicación de un diligente tratamiento matemático a preguntas sin resolver propuestas por otros. Es más conocido por la distribución de Poisson, relacionada con la probabilidad de grandes sistemas numéricos.

donde las deformaciones según las direcciones x y z se definen en la Figura 6.11. (En correspondencia, al aplicar una tensión de compresión, existe una dilatación transversal a la compresión generada.) Aunque el módulo de Poisson no aparece de forma directa en la curva tensión-deformación, representa, junto con el módulo elástico, la descripción más fundamental del comportamiento elástico de los materiales para ingeniería. La Tabla 6.4 recoge los valores de v para varias aleaciones de uso común. Nótese que los valores caen dentro del estrecho intervalo que va de 0.26 a 0.35.

Tabla 6.4. Coeficiente de Poisson y módulo de cizalladura para las aleaciones de la Tabla 6.1.

Aleación	v	G(GPa)	G/E
1. Acero al carbono 1040	0.30		
2. Acero al carbono 8630	0.30		
3. a. Acero inoxidable 304	0.29		
6. b. Fundición dúctil, 60-40-18	0.29		
7. a. Aluminio 3003-H14	0.33	25	0.36
8. a. Magnesio AZ31B	0.35	17	0.38
b. Magnesio de moldeo AM100A	0.35		
9. a. Ti-5Al-2.5Sn	0.35	48	0.44
b. Ti-6Al-4V	0.33	41	0.38
10. Bronce al aluminio, 9% (aleación de cobre)	0.33	44	0.40
11. Monel 400 (aleación de níquel)	0.32		

La Figura 6.12 muestra la naturaleza de la deformación elástica bajo una carga de cortadura pura. La **tensión de cortadura o cizalladura**, τ, se define como

$$\tau = \frac{P_s}{A_s}, \tag{6.6}$$

donde P_s es la carga aplicada sobre la muestra y A_s es el área de la muestra paralela (en lugar de perpendicular) a la dirección de aplicación de la carga. La tensión de cizalladura produce una distorsión (α) junto con la **deformación a cizalladura**, γ, que se define como

$$\gamma = \operatorname{tg} \alpha \tag{6.7}$$

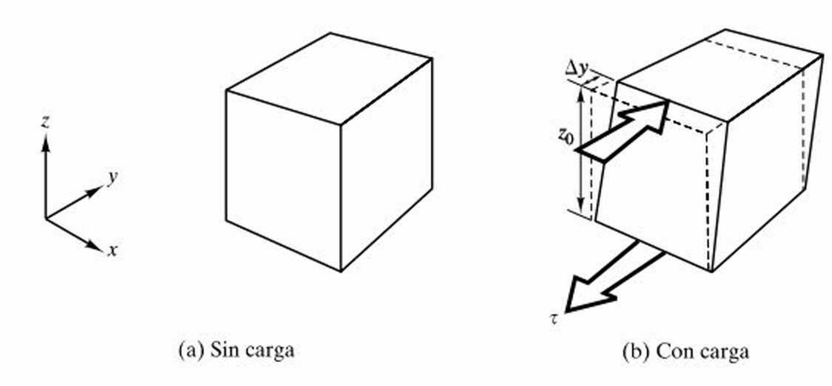
que es igual a la cantidad $\Delta y/z_0$ de la Figura 6.12. El **módulo de cizalladura**, o **módulo de rigidez**, G, se define (de forma análoga a la Ecuación 6.3) como

$$G = \frac{\tau}{\gamma}. \tag{6.8}$$

El módulo de cizalladura, G, y el módulo elástico, E, están relacionados, para pequeñas deformaciones, a través del coeficiente de Poisson; en particular,

$$E = 2G(1 + v). \tag{6.9}$$

Figura 6.12. Deformación elástica bajo una carga de cizalladura.



La Tabla 6.4 recoge algunos valores típicos para G. Como los dos módulos están relacionados a través de v (Ecuación 6.9) y el valor de v cae dentro de un estrecho intervalo, la relación G/E es prácticamente constante para la mayoría de las aleaciones y con un valor aproximado de 0.4 (*véase* la Tabla 6.4).

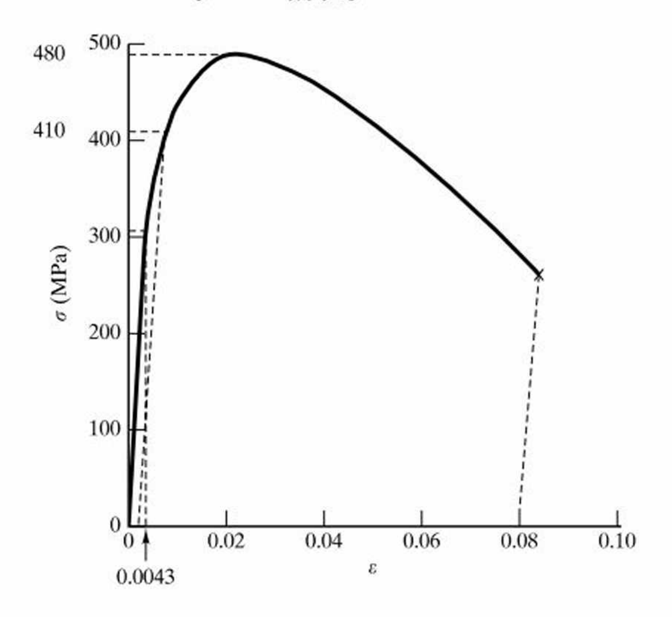
EJEMPLO 6.1

A partir de la Figura 6.3, calcúlese E, $R_{p0.2}$, R_m y el alargamiento porcentual a rotura para una probeta de aluminio 2024-T81.

SOLUCIÓN

Para obtener el módulo elástico, E, téngase en cuenta que la deformación correspondiente a $\sigma = 300$ MPa es 0.0043 (como se muestra en la siguiente figura). Entonces,

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{300 \times 10^6 \text{ Pa}}{0.0043} = 70 \text{ GPa}.$$



La construcción correspondiente al 0.2 por ciento proporciona

$$R_{p0.2} = 410 \text{ MPa}.$$

El máximo de la curva tensión-deformación anterior es

$$R_m = 480 \text{ MPa}.$$

Finalmente, la deformación a rotura es $\varepsilon_f = 0.08$, de donde resulta

$$\text{alargamiento porcentual a rotura} = 100 \times \varepsilon_f = 8\%.$$

EJEMPLO 6.2

Una barra de 10 mm de diámetro de un acero al carbono 1040 (*véase* la Tabla 6.2) es sometida a una carga de tracción de 50 000 N, que la sitúa por encima de su límite de cedencia. Calcúlese la recuperación elástica que tendría lugar tras retirar la carga de tracción.

SOLUCIÓN

Empleando la Ecuación 6.1 para calcular la tensión ingenieril, se obtiene

$$\sigma = \frac{P}{A_0} = \frac{50\,000 \text{ N}}{\pi(5 \times 10^{-3} \text{ m})^2} = 637 \times 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 637 \text{ MPa},$$

que está entre $R_{p0.2}$ (600 MPa) y R_m (750 MPa) para esta aleación (Tabla 6.2).

La recuperación elástica se puede calcular a partir de la ley de Hooke (Ecuación 6.3), empleando el módulo elástico que proporciona la Tabla 6.2:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} = \frac{637 \times 10^6 \text{ Pa}}{200 \times 10^9 \text{ Pa}} = 3.18 \times 10^{-3}.$$

EJEMPLO 6.3

(a) Una barra de 10 mm de diámetro de una aleación de aluminio 3003-H14 es sometida a una carga de tracción de 6 kN. Calcúlese el diámetro final de la barra.

(b) Calcúlese el diámetro final de la barra si se somete a una carga de compresión de 6 kN.

SOLUCIÓN

(a) A partir de la Ecuación 6.1, la tensión ingenieril es

$$\sigma = \frac{P}{A_0} = \frac{6 \times 10^3 \text{ N}}{\pi(\frac{10}{2} \times 10^{-3} \text{ m})^2} = 76.4 \times 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 76.4 \text{ MPa}.$$

En la Tabla 6.2 se puede observar que esta tensión es bastante inferior al límite elástico (145 MPa) y, en consecuencia, la deformación es elástica.

A partir de la Ecuación 6.3, se puede calcular la deformación a tracción empleando el módulo elástico que proporciona la Tabla 6.2:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} = \frac{76.4 \text{ MPa}}{70 \times 10^3 \text{ MPa}} = 1.09 \times 10^{-3}.$$

Si se utiliza la Ecuación 6.5 y el valor de ν que da la Tabla 6.4, la deformación que sufre según el diámetro se puede calcular como

$$\varepsilon_{\text{diámetro}} = -\nu\varepsilon_z = -(0.33)(1.09 \times 10^{-3}) = -3.60 \times 10^{-4}.$$

El diámetro final se puede determinar (análogamente a la Ecuación 6.2) a partir de

$$\varepsilon_{\text{diámetro}} = \frac{d_f - d_0}{d_0}$$

o

$$d_f = d_0(\varepsilon_{\text{diámetro}} + 1) = 10 \text{ mm}(-3.60 \times 10^{-4} + 1) = 9.9964 \text{ mm}.$$

(b) En el caso de que se aplique una carga de compresión, la deformación sufrida por el diámetro será de igual magnitud pero de signo contrario; esto es,

$$\varepsilon_{\text{diámetro}} = +3.60 \times 10^{-4}.$$

Por lo tanto, el diámetro final será

$$d_f = d_0(\varepsilon_{\text{diámetro}} + 1) = 10 \text{ mm}(+3.60 \times 10^{-4} + 1) = 10.0036 \text{ mm}.$$

PROBLEMA 6.1

En el Ejemplo 6.1 se han calculado las propiedades mecánicas básicas del aluminio 2024-T81 a partir de su curva tensión-deformación (Figura 6.3). Más abajo se dan los datos carga-alargamiento para un acero inoxidable del tipo 304, similar al que se presenta en la Figura 6.2. Este acero es similar a la aleación 3(a) de la Tabla 6.2 excepto en que ha sido sometido a un historial termomecánico diferente, que le proporciona una resistencia ligeramente superior con una ductilidad más baja. **(a)** Represéntense gráficamente estos datos de forma comparable a la Figura 6.2. **(b)** Represéntense de nuevo dichos datos en forma de una curva tensión-deformación similar a la de la Figura 6.3. **(c)** Represéntense los datos de deformación inicial de forma similar a la empleada en la Figura 6.4. **(d)** Empleando los resultados de las partes **(a)-(c)**, calcúlense **(d)** E, **(e)** $R_{p0.2}$, **(f)** R_m y **(g)** alargamiento porcentual a rotura para este acero inoxidable 304. Para los apartados **(d)-(f)**, exprésense los resultados tanto en Pa como en psi. **(Recuérdese que en los CD-ROM que se incluyen con el libro se proporciona la solución a los problemas planteados a lo largo del capítulo.)**



Carga (N)	Longitud calibrada (mm)	Carga (N)	Longitud calibrada (mm)
0	50.8000	35 220	50.9778
4 890	50.8102	35 720	51.0032
9 779	50.8203	40 540	51.8160
14.670	50.8305	48 390	53.3400
19 560	508.406	59 030	55.8800
24 450	50.8508	65 870	58.4200
27 620	50.8610	69 420	60.9600
29.390	50.8711	69 670 (máximo)	61.4680
32 680	50.9016	68 150	63.5000
33 950	50.9270	60 810 (rotura)	66.0400 (después de la rotura)
34 580	50.9524		

Diámetro inicial de la probeta: 12.7 mm.

PROBLEMA 6.2

Para el acero inoxidable 304 del anterior Problema 6.1, calcúlese la recuperación elástica que experimenta la probeta al retirar una carga aplicada de valor **(a)** 35 720 N y **(b)** 69 420 N. (*Véase* el Ejemplo 6.2.)

PROBLEMA 6.3

Para la aleación del Ejemplo 6.3. calcúlese el diámetro de la barra correspondiente a la aplicación de una tensión igual al límite elástico (en tracción) indicado en la Tabla 6.2.

CERÁMICOS Y VIDRIOS

Muchas de las propiedades mecánicas que se han expuesto para los metales son igualmente importantes en el caso de los cerámicos o vidrios utilizados en aplicaciones estructurales. Por otra parte, la diferente naturaleza de estos materiales no metálicos da lugar a un comportamiento mecánico único.

Generalmente los materiales metálicos experimentan una deformación plástica significativa durante la realización de un ensayo de tracción típico. Por el contrario, los cerámicos y los vidrios no suelen hacerlo. En la Figura 6.13 se presentan los resultados característicos que se obtienen al someter a carga uniaxial una muestra de Al_2O_3 densa policristalina. En la Figura 6.13a el fallo de la probeta tiene lugar en la región elástica. Esta **fractura frágil** es típica de los cerámicos y vidrios. Otra característica importante es la diferencia entre las dos partes de la Figura 6.13. En la Figura 6.13a puede verse la resistencia a rotura en un ensayo de tracción (280 MPa), mientras que en la Figura 6.13b se presenta la resistencia a rotura en el caso de un ensayo de compresión (2100 MPa). Se trata de un ejemplo muy llamativo del hecho de que los cerámicos son muy débiles en tracción, pero relativamente resistentes en compresión. Este comportamiento lo comparten algunas fundiciones (Capítulo 11) y hormigones (Capítulo 14). En la Tabla 6.5 se resumen el valor del módulo elástico y la resistencia para diferentes cerámicos y

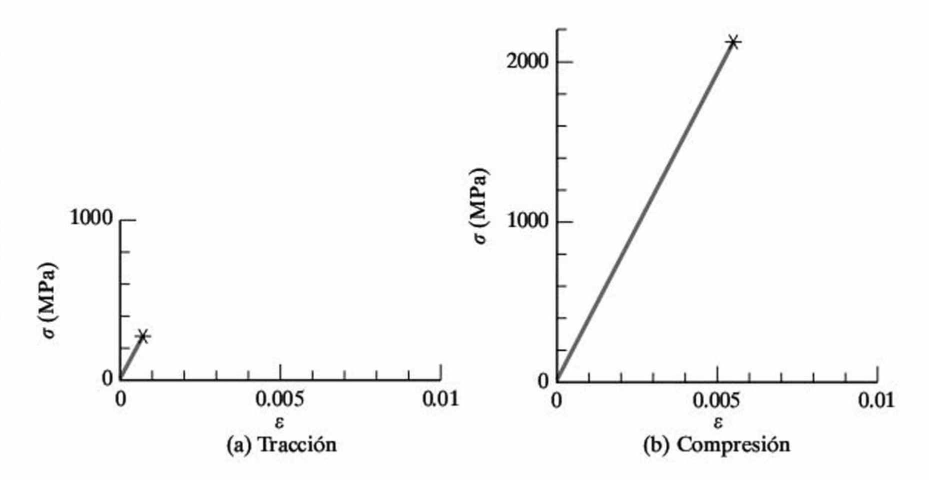


Figura 6.13. En estas curvas tensión-deformación puede apreciarse la naturaleza frágil de la fractura en los cerámicos, pues sólo presentan un comportamiento lineal, elástico. En (a) la fractura se produce para una tensión de tracción de 280 MPa. En (b) se alcanza una tensión de compresión de 2100 MPa. La muestra ensayada en ambos casos es Al_2O_3 policristalino.

vidrios. El parámetro de resistencia es el módulo de rotura, valor que se calcula a partir de los datos de un ensayo de flexión. El **módulo de rotura** (MOR, modulus of rupture) está dado por

$$\text{MOR} = \frac{3FL}{2bh^2}, \tag{6.10}$$

donde F es la fuerza aplicada y b, h y L son las dimensiones según se definen en la Figura 6.14. A veces el MOR se denomina resistencia a flexión, y es de la misma magnitud que la resistencia a tracción, puesto que el modo de fallo en un proceso de doblado es a tracción (a lo largo de la superficie más externa de la probeta). El ensayo de flexión, ilustrado en la Figura 6.14, suele ser más fácil de realizar que el ensayo tradicional de tracción cuando se trata de materiales frágiles. En la Tabla 6.6 se proporcionan valores del módulo de Poisson para materiales cerámicos y vidrios. Comparando las Tablas 6.4 y 6.6, puede verse que el valor de ν para los metales es típicamente de $\approx \frac{1}{3}$ y para los cerámicos es $\approx \frac{1}{4}$.

Para comprender la razón del comportamiento mecánico de los cerámicos estructurales, es preciso volver a considerar la concentración de tensiones que se produce en el frente de las grietas. En materiales totalmente frágiles, es aplicable

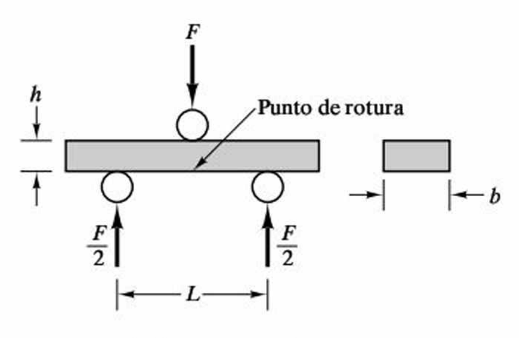


Figura 6.14. Ensayo de flexión, que conduce a la determinación del módulo de rotura. La magnitud de este parámetro de resistencia es similar a la de la resistencia a tracción. La fractura se produce en la superficie más externa de la muestra, que se encuentra sometida a una carga de tracción.

Tabla 6.5. Módulo elástico y resistencia (módulo de rotura) de diversos cerámicos y vidrios.

	E (MPa)	MOR (MPa)
1. Mullita (aluminosilicato)	69×10^3	69
2. Esteatita (aluminosilicato de magnesio)	69×10^3	140
3. Ladrillo superrefractario (aluminosilicato)	97×10^3	5.2
4. Cristales de alúmina (Al_2O_3)	380×10^3	340-1000
5. Alúmina sinterizada[a] (porosidad ~5%)	370×10^3	210-340
6. Alúmina porcelana (90-95% alúmina)	370×10^3	340
7. Magnesia sinterizada[a] (porosidad ~5%)	210×10^3	100
8. Ladrillo de magnesita (magnesia)	170×10^3	28
9. Espinela sinterizada[a] (aluminosilicato de magnesio) (porosidad ~5%)	238×10^3	90
10. Circona estabilizada sinterizada[a] (porosidad ~5%)	150×10^3	83
11. Berilia sinterizada[a] (porosidad ~5%)	310×10^3	140-280
12. Carburo de silicio densificado (porosidad ~5%)	470×10^3	170
13. Carburo de silicio obtenido por difusión en estado sólido (porosidad ~20%)	340×10^3	14
14. Carburo de boro obtenido por compresión en caliente[b] (porosidad ~5%)	290×10^3	340
15. Nitruro de boro obtenido por compresión en caliente[b] (porosidad ~5%)	83×10^3	48-100
16. Sílice vítrea	72.4×10^3	107
17. Vidrio de borosilicato	69×10^3	69

Fuente: W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1976.

[a] La *sinterización* hace referencia a la fabricación del producto mediante la unión de las partículas iniciales de polvo por difusión en estado sólido a alta temperatura (> que la mitad de la temperatura absoluta de fusión). *Véase* la Sección 10.6 para una descripción más detallada.

[b] La *compresión en caliente* es una sinterización acompañada de la aplicación de alta presión.

Figura 6.15. Tensión (σ_m) en la punta de una grieta de Griffith.

σ c σ σ_m ρ σ_m

$$\sigma_m \cong 2\sigma\left(\frac{c}{\rho}\right)^{1/2}$$

el **modelo de grieta de Griffith**[4]. Griffith supuso que en cualquier material real hay una gran cantidad de grietas elípticas, tanto en la superficie como en el interior del mismo. Puede demostrarse que la máxima tensión (σ_m) en la punta de una grieta de este tipo es

$$\sigma_m \simeq 2\sigma\left(\frac{c}{\rho}\right)^{1/2}, \tag{6.11}$$

donde σ es la tensión aplicada, c es la longitud de la grieta, definida en la Figura 6.15, y ρ es el radio en la punta de la grieta. Como el radio en el extremo de la grieta puede ser tan pequeño como un espaciado atómico, la concentración de tensiones puede ser muy grande. La producción y manipulación convencional de los cerámicos y vidrios hacen inevitable la existencia de defectos de Griffith. Por ello, estos materiales son relativamente frágiles en tracción. Una carga de com-

[4] Alan Arnold Griffith (1893-1963), ingeniero británico. Griffith desarrolló su carrera principalmente en la ingeniería aeronáutica. Fue uno de los primeros en sugerir que la turbina de gas sería un sistema factible de propulsión de aeronaves. En 1920, publicó su investigación acerca de la resistencia de las fibras de vidrio, que hizo de su nombre uno de los más conocidos en el campo de la ingeniería de materiales.

Tabla 6.6. Coeficiente de Poisson para algunos cerámicos y vidrios.

	ν
1. Al_2O_3	0.26
2. BeO	0.26
3. CeO_2	0.27-0.31
4. Cordierita ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)	0.31
5. Mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	0.25
6. SiC	0.19
7. Si_3N_4	0.24
8. TaC	0.24
9. TiC	0.19
10. TiO_2	0.28
11. ZrO_2 parcialmente estabilizada	0.23
12. ZrO_2 totalmente estabilizada	0.23-0.32
13. Vitrocerámica (MgO-Al_2O_3-SiO_2)	0.24
14. Vidrio de borosilicato	0.2
15. Vidrio de cordierita	0.26

Fuente: Datos de *Ceramic Source '86* y *Ceramic Source '87*, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1985 y 1986.

presión tiende a cerrar, no a abrir, los defectos de Griffith y, en consecuencia, no disminuye la resistencia inherente de un material con enlace iónico o covalente.

El estirado de fibras de vidrio de pequeño diámetro en una atmósfera controlada es un medio de evitar los defectos de Griffith. Las fibras resultantes poseen resistencias a tracción próximas al valor teórico de resistencia del enlace atómico del material. Esto las convierte en excelentes fibras de refuerzo para materiales compuestos.

EJEMPLO 6.4

Una plancha de vidrio contiene una grieta superficial a escala atómica. (Tómese el radio en la punta de la grieta aproximadamente igual al diámetro de un ion O^{2-}.) Sabiendo que la longitud de la grieta es de 1 μm y que la resistencia teórica del vidrio libre de defectos es de 7.0 GPa, calcúlese la resistencia a rotura de la plancha vítrea.

SOLUCIÓN

Se trata de una aplicación de la Ecuación 6.11:

$$\sigma_m = 2\sigma \left(\frac{c}{\rho}\right)^{1/2}.$$

Reordenando términos, resulta

$$\sigma = \frac{1}{2}\,\sigma_m \left(\frac{\rho}{c}\right)^{1/2}.$$

Utilizando el Apéndice 2, se obtiene

$$\rho = 2r_{O^{2-}} = 2(0.132 \text{ nm}) = 0.264 \text{ nm}.$$

Entonces,

$$\sigma = \frac{1}{2}(7.0 \times 10^9 \text{ Pa})\left(\frac{0.264 \times 10^{-9} \text{ m}}{1 \times 10^{-6} \text{ m}}\right)^{1/2} = 57 \text{ MPa}.$$

PROBLEMA 6.4

Calcúlese la resistencia a rotura de una plancha de vidrio que contiene **(a)** una grieta superficial de 0.5 μm de longitud y **(b)** una grieta superficial de 5 μm de longitud. Excepto en lo que se refiere a la longitud de la grieta, utilícense las condiciones descritas en el Ejemplo 6.4.

POLÍMEROS

Como en el caso de los cerámicos, las propiedades mecánicas de los polímeros pueden describirse a partir de los conceptos introducidos para los metales. La resistencia a tracción y el módulo elástico son parámetros de diseño importantes para los polímeros tanto como para los materiales estructurales inorgánicos.

Al aumentar la disponibilidad de polímeros de ingeniería como sustitutos de metales, se ha tratado con mayor énfasis de representar el comportamiento mecánico de los polímeros en un formato similar al empleado para los metales. El primer esfuerzo se ha hecho con los datos tensión-deformación. Aunque los valores de resistencia y módulos son parámetros importantes para estos materiales, las aplicaciones de diseño frecuentemente involucran un modo de flexión más que de tracción. Como resultado, suelen proporcionarse la resistencia a flexión y el módulo de flexión.

Como se ha indicado, la **resistencia a flexión** es equivalente al módulo de rotura definido para los cerámicos en la Ecuación 6.10 y en la Figura 6.14. Para la misma geometría de la probeta de ensayo, el **módulo de flexión**, E_{fl}, es

$$E_{\text{fl}} = \frac{L^3 m}{4bh^3}, \tag{6.12}$$

donde m es la pendiente de la tangente al tramo recto inicial de la curva carga-deflexión, y el resto de los términos se definen en relación con la Ecuación 6.10 y con la Figura 6.14. Una ventaja importante del módulo de flexión para polímeros es que describe los efectos combinados de la deformación a compresión (adyacente al punto de aplicación de la carga en la Figura 6.14) y la deformación a tracción (en el lado opuesto de la probeta). Para los metales, como se indicó anteriormente, suelen coincidir el módulo en tracción y en compresión. En muchos polímeros, los módulos a tracción y a compresión difieren significativamente.

Algunos polímeros, fundamentalmente los elastómeros, se usan en estructuras diseñadas para absorción y aislamiento de impactos y vibraciones. En estas aplicaciones, un módulo elástico «dinámico» es más útil para caracterizar el comporta-

miento del polímero bajo la acción de una carga mecánica oscilante. En general en los elastómeros el módulo dinámico es mayor que el módulo estático. En algunos compuestos, los dos módulos pueden diferir en un factor de dos. El **módulo de elasticidad dinámico**, E_{din} (en MPa) es

$$E_{\text{din}} = CIf^2, \tag{6.13}$$

donde C es una constante que depende de la geometría específica de ensayo, I es el momento de inercia (en $\text{kg} \cdot \text{m}^2$) de la viga y los pesos empleados en el ensayo dinámico, y f es la frecuencia de vibración del ensayo (en ciclos/s). La Ecuación 6.13 es válida tanto para los datos de compresión como para los de tracción, tomando la constante C un valor diferente en cada caso.

La Figura 6.16 muestra curvas típicas tensión-deformación para un polímero para ingeniería, el poliéster. Aunque estas representaciones parecen similares a las curvas tensión-deformación usuales en metales, hay un fuerte efecto de la temperatura. No obstante, el comportamiento mecánico es relativamente independiente de la humedad atmosférica. Tanto los polímeros de poliéster como los de acetato poseen esta ventaja. Sin embargo, la humedad relativa es una consideración a tener en cuenta en el diseño de nylons, como se ve en la Figura 6.17. También se demuestra en la Figura 6.17 la diferencia en el módulo elástico (pendiente de las curvas cerca del origen) para cargas de tracción y de compresión. (Recuérdese que este aspecto ya se indicó en la introducción al módulo de flexión.) La Tabla 6.7 proporciona las propiedades mecánicas de los polímeros termoplásticos (aquellos

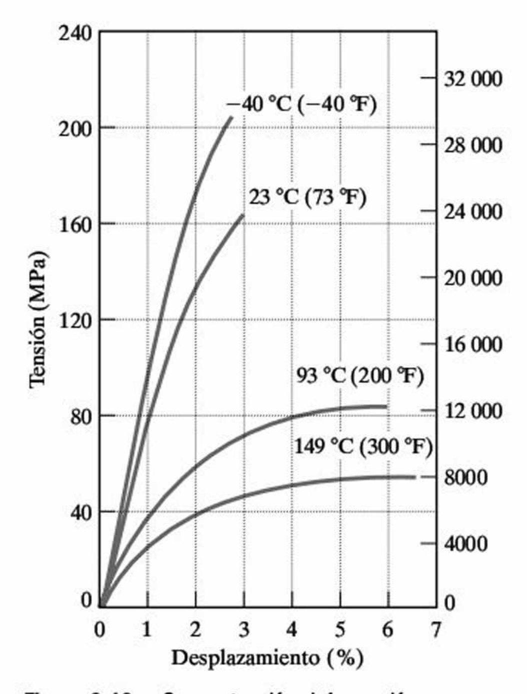


Figura 6.16. Curvas tensión-deformación para un poliéster de ingeniería. (Con permiso de *Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics*.)

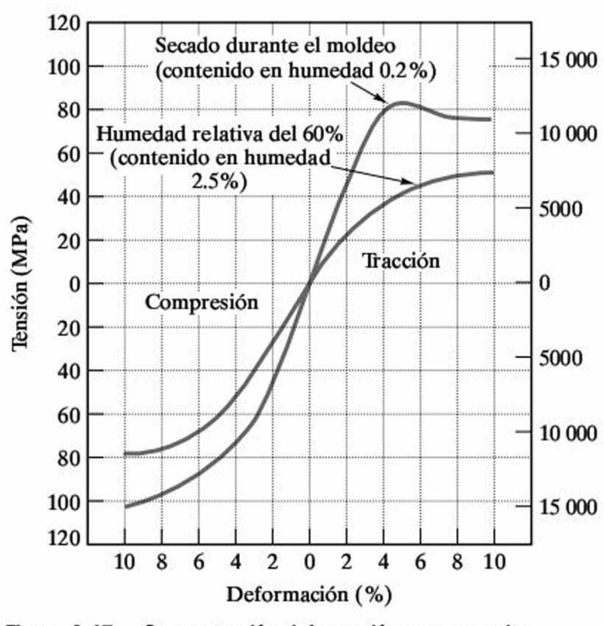


Figura 6.17. Curvas tensión-deformación para un nylon 66 a 23 °C, que muestran el efecto de la humedad relativa. (Con permiso de *Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics*.)

Tabla 6.7. Propiedades mecánicas de algunos polímeros termoplásticos.

Polímero	E^a [MPa (ksi)]	E_{fl}^b [MPa (ksi)]	R_m [MPa (ksi)]	Alargamiento porcentual a rotura	Coeficiente de Poisson ν
Polímeros de uso general					
Polietileno					
Alta densidad	830 (120)		28 (4)	15-100	
Baja densidad	170 (25)		14 (2)	90-800	
Policloruro de vinilo	2800 (400)		41 (6)	2-30	
Polipropileno	1400 (200)		34 (5)	10-700	
Poliestireno	3100 (450)		48 (7)	1-2	
Poliésteres	—(—)	8960 (1230)	158 (2.9)	2.7	
Acrílicos (Lucita)	2900 (420)		55 (8)	5	
Poliamidas (nylon 66)	2800 (410)	2830 (410)	82.7 (12.0)	60	0.41
Celulósicos	3400-28 000 (500-4000)		14-55 (2-8)	5-40	
Polímeros de ingeniería					
Acrilonitrilo-butadieno-estireno	2100 (300)		28-48 (4-7)	20-80	
Policarbonatos	2400 (350)		62 (9)	110	
Acetales	3100 (450)	2830 (410)	69 (10)	50	0.35
Politetrafluoretileno (teflón)	410 (60)		17 (2.5)	100-350	
Elastómeros termoplásticos					
Tipo poliéster		585 (85)	46 (6.7)	400	

Fuente: De las colecciones de datos en R. A. Flinn y P. K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 2nd ed., Houghton Mifflin Company, Boston, MA, 1981; M. F. Ashby y D. R. H. Jones, *Engineering Materials*, Pergamon Press, Inc., Elmsford, NY, 1980; y *Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics*.

[a] Datos para bajas deformaciones (en tracción).

[b] En cizalladura.

que se vuelven blandos y deformables al ser calentados). La Tabla 6.8 indica propiedades similares para los polímeros termoestables (aquellos que se hacen más duros y rígidos al ser calentados). Téngase en cuenta que los valores del módulo dinámico de la Tabla 6.8 no son, en general, mayores que el módulo a *tracción*. La afirmación de que el módulo dinámico de un elastómero es generalmente mayor que el módulo estático es válida para un modo de aplicación de la carga dado. Los valores del módulo dinámico en *cizalladura* son, en general, mayores que el módulo dinámico estático en *cizalladura*.

EJEMPLO 6.5

Los siguientes datos se han obtenido en un ensayo de flexión de un nylon que va a utilizarse para fabricar engranajes ligeros:

Geometría de la pieza de ensayo: 7 mm × 13 mm × 100 mm.

Distancia entre soportes = L = 50 mm.

Tabla 6.8. Propiedades mecánicas de algunos polímeros termoestables.

Polímero	E^a [MPa (ksi)]	E^b_{Dyn} [MPa (ksi)]	R_m [MPa (ksi)]	Alargamiento porcentual a rotura
Termoestables				
Fenólicos (fenolformaldehído)	6900 (1000)	—	52 (7.5)	0
Uretanos	—	—	34 (5)	—
Urea-melamina	10 000 (1500)	—	48 (7)	0
Poliésteres	6900 (1000)	—	28 (4)	0
Epoxys	6900 (1000)	—	69 (10)	0
Elastómeros				
Polibutadieno/estireno copolímero				
Vulcanizado	1.6 (0.23)	0.8 (0.12)	1.4-3.0 (0.20-0.44)	440-600
Vulcanizado con un 33% de carbono	3-6 (0.4-0.9)	8.7 (1.3)	17-28 (2.5-4.1)	400-600
Poliisopreno				
Vulcanizado	1.3 (0.19)	0.4 (0.06)	17-25 (2.5-3.6)	750-850
Vulcanizado con un 33% de carbono	3.0-8.0 (0.44-1.2)	6.2 (0.90)	25-35 (3.6-5.1)	550-650
Policloropreno				
Vulcanizado	1.6 (0.23)	0.4 (0.10)	25-38 (3.6-5.5)	800-1000
Vulcanizado con un 33% de carbono	3-5 (0.4-0.7)	2.8 (0.41)	21-30 (3.0-4.4)	500-600
Poliisobuteno/Poliisopreno copolímero				
Vulcanizado	1.0 (0.15)	0.4 (0.06)	18-21 (2.6-3.0)	750-950
Vulcanizado con un 33% de carbono	3-4 (0.4-0.6)	3.6 (0.52)	18-21 (2.6-3.0)	650-850
Siliconas	—	—	7 (1)	4000
Fluoruro de vinilideno/ hexafluorpropileno	—	—	12.4 (1.8)	—

Fuente: De las colecciones de datos en R. A. Flinn y P. K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 2nd ed., Houghton Mifflin Company, Boston, MA, 1981; M. F. Ashby y D. R. H. Jones, *Engineering Materials*, Pergamon Press, Inc., Elmsford, NY, 1980; y J. Brandrup y E. H. Immergut, Eds., *Polymers Handbook*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1975.

[a] Datos para bajas deformaciones (en tracción).

[b] En cizalladura.

Pendiente inicial de la curva carga-deflexión = 404×10^3 N/m.

Calcúlese el módulo de flexión para este polímero de ingeniería.

SOLUCIÓN

Haciendo referencia a la Figura 6.14 y a la Ecuación 6.12, se obtiene

$$E_{fl} = \frac{L^3 m}{4bh^3} = \frac{(50 \times 10^{-3}\ \text{m})^3 (404 \times 10^3\ \text{N/m})}{4(13 \times 10^{-3}\ \text{m})(7 \times 10^{-3}\ \text{m})^3} = 2.83 \times 10^9\ \text{N/m}^2 = 2.830\ \text{MPa}.$$

EJEMPLO 6.6

Sobre una barra de polietileno de alta densidad se aplica una pequeña tensión uniaxial de 1 MPa.

(a) ¿Cuál es la deformación resultante?
(b) Repítase para una barra de isopreno vulcanizado.
(c) Repítase para una barra de acero 1040.

SOLUCIÓN

(a) Para este modesto nivel de tensiones, puede suponerse que se verifica la ley de Hooke:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}.$$

La Tabla 6.7 proporciona $E = 830$ MPa, de manera que

$$\varepsilon = \frac{1\ \text{MPa}}{830\ \text{MPa}} = 1.2 \times 10^{-3}.$$

(b) La Tabla 6.8 proporciona $E = 1.3$ MPa, por lo que

$$\varepsilon = \frac{1\ \text{MPa}}{1.3\ \text{MPa}} = 0.77.$$

(c) La Tabla 6.2 proporciona $E = 200$ GPa $= 2 \times 10^5$ MPa, por lo que

$$\varepsilon = \frac{1\ \text{MPa}}{2 \times 10^5\ \text{MPa}} = 5.0 \times 10^{-6}.$$

Nota. La gran diferencia entre el módulo elástico de los polímeros y los sólidos inorgánicos es aprovechada ventajosamente en los materiales compuestos (Capítulo 14).

PROBLEMA 6.5

Los datos del Ejemplo 6.5 permiten calcular el módulo de flexión. Para la configuración descrita, una fuerza aplicada de 680 N provoca la rotura de una probeta de nylon. Calcúlese el correspondiente módulo de flexión.

PROBLEMA 6.6

En el Ejemplo 6.6, se determinó la deformación para varios materiales al ser sometidos a una tensión de 1 MPa. Aunque la deformación es relativamente grande para los polímeros, existen algunos polímeros de alto módulo que proporcionan resultados bastante menores. Calcúlese la deformación en una fibra de celulosa con un módulo elástico de 28 000 MPa (bajo una tensión uniaxial de 1 MPa).

6.2. DEFORMACIÓN ELÁSTICA

Antes de abandonar el análisis del comportamiento tensión-deformación en los materiales, es conveniente analizar los mecanismos a escala atómica involucrados. La Figura 6.18 muestra que el mecanismo fundamental asociado a la deformación elástica es la relajación de los enlaces atómicos. La fracción de deformación del material en la zona elástica inicial es pequeña, por lo que, a escala atómica, está relacionada únicamente con la porción de la curva de fuerza-separación atómica en las proximidades de la distancia de separación atómica de equilibrio (a_0, correspondiente a $F = 0$). La representación de F frente a a, a lo largo del eje a, resulta ser una línea casi recta, lo que implica que se observará un comportamiento elástico similar tanto en un ensayo de compresión como en uno de tracción. Esto es, de hecho, lo que ocurre a menudo en la realidad, especialmente en el caso de los metales.

EJEMPLO 6.7

En ausencia de tensión, la distancia de separación entre centros atómicos de dos átomos de Fe es 0.2480 nm (a lo largo de una dirección $\langle 111 \rangle$). Bajo una tensión de tracción de 1000 MPa aplicada a lo largo de dicha dirección, la distancia de separación atómica aumenta a 0.2489 nm. Calcúlese el módulo elástico según las direcciones $\langle 111 \rangle$.

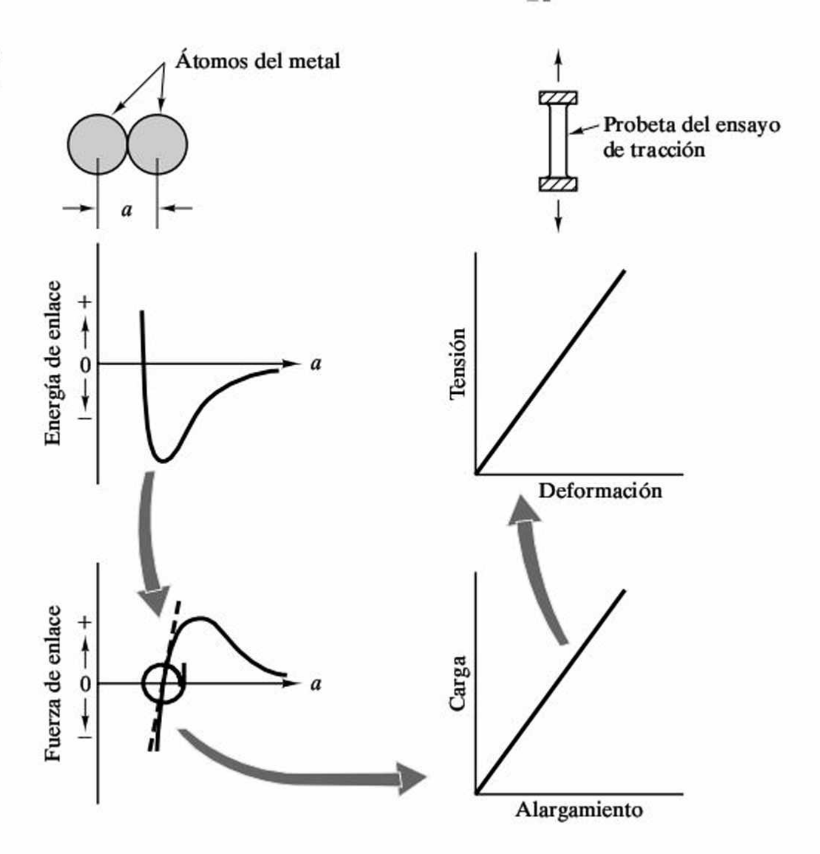


Figura 6.18. Relación entre la deformación elástica y la relajación de los enlaces atómicos.

SOLUCIÓN

A partir de la Ley de Hooke (Ecuación 6.3),

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon},$$

con

$$\varepsilon = \frac{(0.2489 - 0.2480)\ \text{nm}}{0.2480\ \text{nm}} = 0.00363,$$

se obtiene

$$E = \frac{1000\ \text{MPa}}{0.00363} = 280\ \text{GPa}.$$

Nota. Este módulo representa el máximo valor en la estructura cristalina del hierro. El valor mínimo de E es 125 GPa en la dirección $\langle 100 \rangle$. En el hierro policristalino, con los granos orientados aleatoriamente, se obtiene un módulo medio de 205 GPa. Este valor está próximo al correspondiente a la mayoría de los aceros (Tabla 6.2).

PROBLEMA 6.7

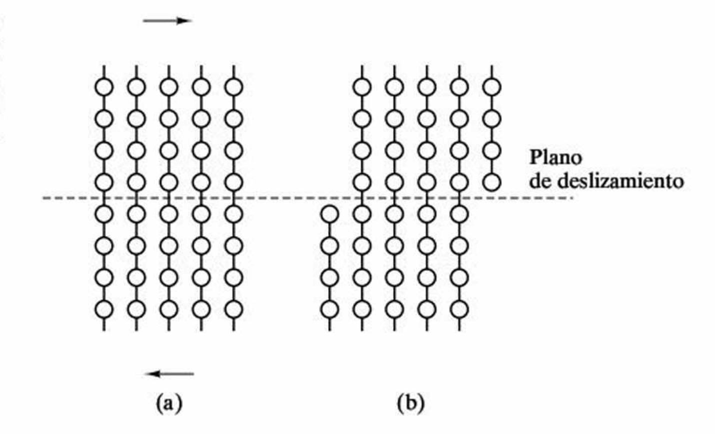
(a) Calcúlese la distancia de separación entre los centros de dos átomos de Fe según la dirección $\langle 100 \rangle$ en un hierro-α no sometido a tensiones.

(b) Calcúlese la distancia de separación según dicha dirección bajo una tensión de tracción de 1000 MPa. (*Véase* el Ejemplo 6.7.)

6.3. DEFORMACIÓN PLÁSTICA

El mecanismo fundamental para la deformación plástica es la distorsión y reconstrucción de enlaces atómicos. En el Capítulo 5 se vio que la difusión atómica en los sólidos cristalinos es extremadamente difícil sin la presencia de defectos puntuales. De manera similar, la **deformación plástica** (permanente) de los sólidos cristalinos es difícil sin dislocaciones, defectos lineales que se introdujeron en la Sección 4.3. Frenkel fue el primero en calcular la tensión mecánica necesaria para deformar un cristal perfecto. Esta deformación ocurriría por el deslizamiento de un plano de átomos sobre un plano adyacente, como se ve en la Figura 6.19. La tensión de cizalladura asociada a este deslizamiento puede calcularse conociendo las fuerzas periódicas de enlace a lo largo del plano de deslizamiento. El resultado obtenido por Frenkel fue que la **tensión crítica de cizalladura** teórica es aproximadamente un orden de magnitud menor que el *módulo de cizalladura* volumétrico, G, del material (*véase* la Ecuación 6.8). Para un metal típico, como el cobre, la tensión crítica de cizalladura teórica está por encima de 1000 MPa. La tensión real necesaria para deformar plásticamente una muestra de cobre puro (es decir, deslizar

Figura 6.19. Deslizamiento de un plano de átomos sobre otro plano adyacente. Este proceso, que involucra una tensión elevada, es necesario para deformar plásticamente (de forma permanente) un cristal perfecto.



planos atómicos unos sobre otros) es al menos un orden de magnitud menor que ese valor. La experiencia diaria con aleaciones metálicas (al abrir latas de aluminio o doblar chapas de automoción) representa deformaciones que generalmente requieren tensiones de sólo unos pocos cientos de megapascales. ¿Cuál es entonces la base de la deformación mecánica de los metales, que requiere sólo una fracción de la resistencia teórica? La respuesta, a la que ya se ha aludido, es la dislocación. En la Figura 6.20 se presenta el papel que puede jugar una dislocación en el cizallamiento de un cristal a lo largo de un plano de deslizamiento. El punto clave a observar es que sólo se necesita aplicar una pequeña fuerza de cizalladura, y sólo en las cercanías de la dislocación, para producir una cizalladura paso a paso, que al final daría lugar una deformación total coincidente con la producida por el mecanismo de aplicación de una tensión elevada, de la Figura 6.19. En la Figura 6.21 puede verse cómo progresa el mecanismo de cizalladura para una dislocación mixta, más general (*véase* la Figura 4.13).

Es posible apreciar este mecanismo de deslizamiento mediante defectos considerando una sencilla analogía. En la Figura 6.22 se presenta al gusano Goldie. No sería muy práctico forzar a Goldie a deslizarse por el suelo según una línea recta perfecta (Figura 6.22a). Pero Goldie «desliza a lo largo» con facilidad haciendo pasar una «dislocación» a lo largo de su cuerpo (Figura 6.22b).

Al reflexionar sobre la Figura 6.20, puede verse que el mecanismo de deslizamiento paso a paso tenderá a ser más difícil a medida que se incremente la distancia entre los saltos atómicos individuales. Como consecuencia, el deslizamiento es más difícil sobre un plano de baja densidad atómica que sobre un plano de alta densidad atómica. En la Figura 6.23 se muestra esta diferencia esquemáticamente. En general, el mecanismo micromecánico de deslizamiento —movimiento de dislocaciones— ocurrirá en planos de alta densidad atómica y en direcciones de alta densidad atómica. Una combinación de familias de planos y direcciones cristalográficas correspondientes al movimiento de dislocaciones es lo que se conoce como un **sistema de deslizamiento**. La Figura 6.24 es similar a la Figura 1.18, con la diferencia de que ahora es posible identificar los sistemas de deslizamiento en (a) aluminio fcc y (b) magnesio hcp. Como se señaló en el Capítulo 1, el aluminio y sus aleaciones son típicamente dúctiles (deformables) debido al alto número (12) de combinaciones plano-dirección de alta densidad. El magnesio y sus aleaciones

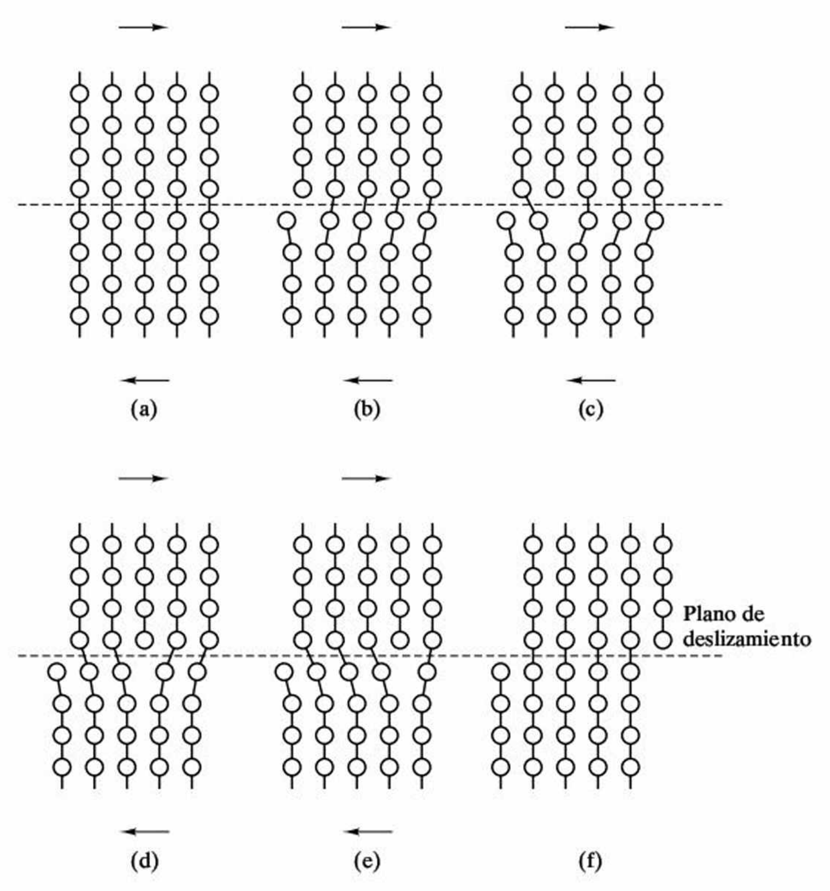


Figura 6.20. La alternativa de baja tensión para deformar plásticamente un cristal supone el movimiento de una dislocación a lo largo del plano de deslizamiento.

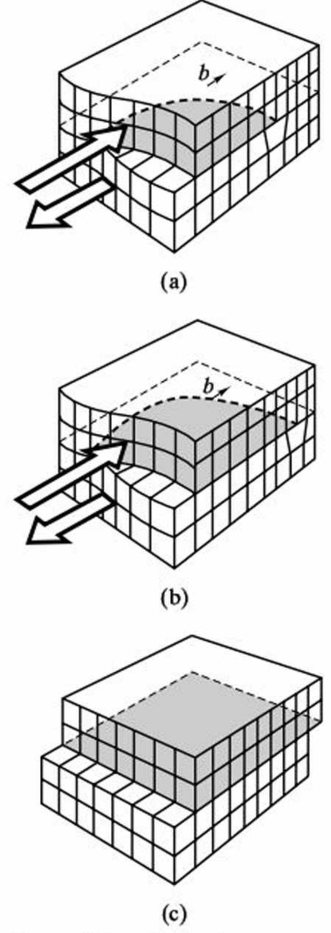


Figura 6.21. Ilustración esquemática del movimiento de las dislocaciones bajo la influencia de una tensión de cizalladura. El efecto neto es un incremento de la deformación plástica (permanente). (Compárese la Figura 6.21a con la Figura 4.13.)

son típicamente frágiles (rompen con muy poca deformación) debido al menor número (3) de combinaciones de ese tipo. En la Tabla 6.9 se resumen los principales sistemas de deslizamiento en las estructuras metálicas típicas.

Hay varios conceptos básicos del comportamiento mecánico de los materiales cristalinos relacionados directamente con modelos sencillos de movimiento de dislocaciones. El *procesado en frío* de los metales implica deformar deliberadamente el metal a temperaturas relativamente bajas (*véase* la Sección 6.1 y el Capítulo 10). Una característica importante de la deformación en frío es que el metal se vuelve cada vez más difícil de deformar a medida que aumenta la deformación producida. La razón micromecánica básica de este comportamiento es que una dislocación impide el movimiento de otra dislocación. El mecanismo de deslizamiento de la

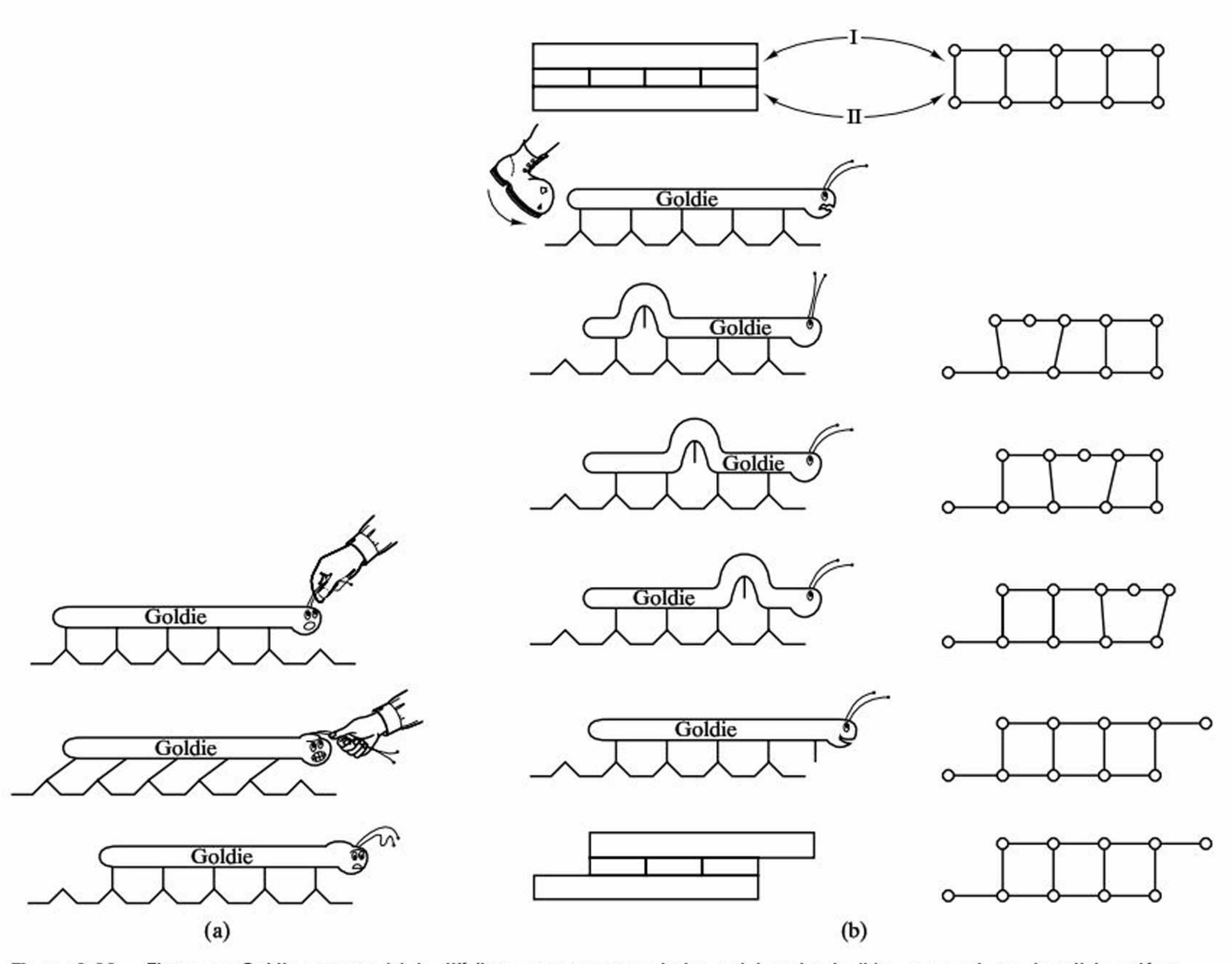
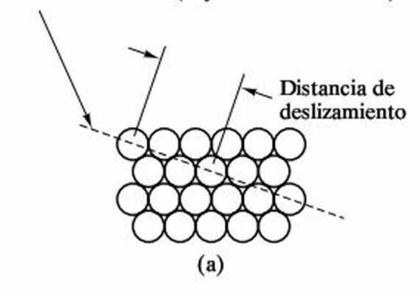


Figura 6.22. El gusano Goldie muestra (a) lo difícil que es moverse a lo largo del suelo sin (b) un mecanismo de «dislocación». (De W. C. Moss, Ph. D. thesis, University of California, Davis, CA, 1979.)

Figura 6.20 se realiza con más facilidad cuando el plano de deslizamiento está libre de obstáculos. En realidad, la deformación en frío genera tantas dislocaciones que la configuración se conoce como «bosque de dislocaciones» (Figura 4.29b). Los átomos extraños también pueden actuar como obstáculos al movimiento de dislocaciones. La Figura 6.25 ilustra este micromecanismo básico de **endurecimiento por solución** de las aleaciones (es decir, la restricción de la deformación plástica mediante la formación de soluciones sólidas). El endurecimiento, o aumento de la resistencia, tiene lugar porque se extiende el tramo elástico, lo que produce un mayor límite elástico. Estos conceptos se explicarán en la Sección 6.4. Los obstáculos al movimiento de las dislocaciones endurecen los metales, pero las altas temperaturas pueden ayudar a superar esos obstáculos y, por tanto, ablandar el material. Un ejemplo de esto es el proceso de *recocido*, un tratamiento térmico de relajación de tensiones descrito en el Capítulo 10. El mecanismo micromecánico en este caso es bastante directo. A una temperatura suficientemente alta, la difusión atómica es lo bastante grande para permitir que los granos cristalinos



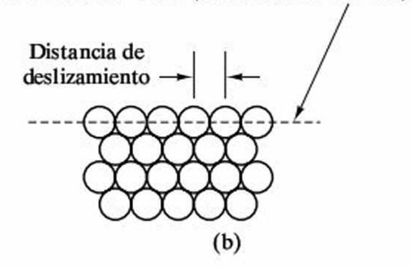


Figura 6.23. El movimiento de una dislocación es más difícil a lo largo de (a) un plano de baja densidad atómica que (b) un plano de alta densidad atómica.

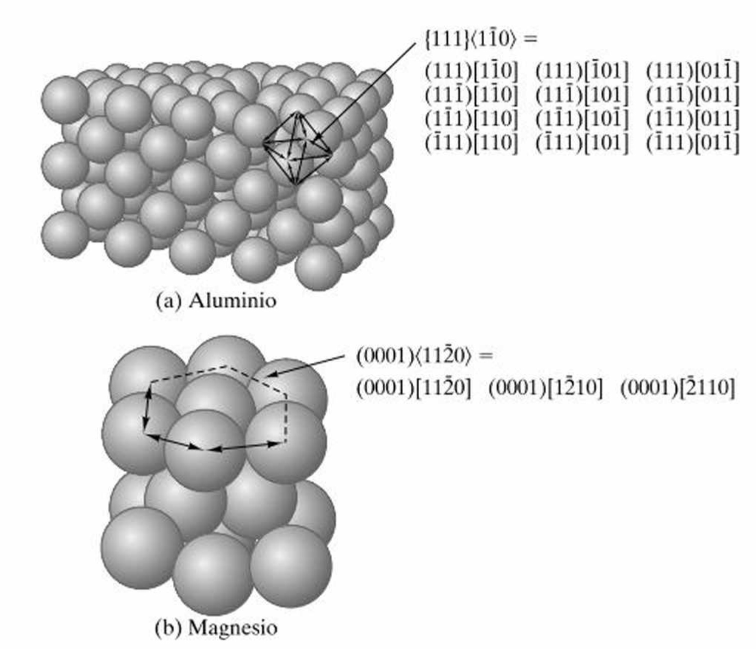


Figura 6.24. Sistemas de deslizamiento para (a) aluminio fcc y (b) magnesio hcp. (Compárese con la Figura 1.18.)

Tabla 6.9. Principales sistemas de deslizamiento en las estructuras metálicas comunes.

Estructura cristalina	Plano de deslizamiento	Dirección de deslizamiento	Número de sistemas de deslizamiento	Geometría de la celda unidad	Ejemplos
bcc	{110}	$\langle\bar{1}11\rangle$	$6 \times 2 = 12$		Fe-α, Mo, W
fcc	{111}	$\langle 1\bar{1}0\rangle$	$4 \times 3 = 12$		Al, Cu, Fe-γ, Ni
hcp	(0001)	$\langle 11\bar{2}0\rangle$	$1 \times 3 = 3$		Cd, Mg, Ti-α, Zn

sometidos a fuertes tensiones producidas por la deformación en frío, se reestructuren para proporcionar unas estructuras cristalinas casi perfectas. La densidad de dislocaciones disminuye drásticamente al aumentar la temperatura, lo que permite que tenga lugar el mecanismo de deformación relativamente sencillo de la Figura 6.20, libre del bosque de dislocaciones. Hasta este punto, se ha visto un importante conjunto de conceptos de difusión en estado sólido (en el Capítulo 5) y deformación mecánica. Se verán más ejemplos de esto en capítulos posteriores. En cada caso, puede aplicarse un regla útil: la temperatura a la cual la movilidad atómica es lo suficientemente alta para afectar a las propiedades mecánicas está comprendida aproximadamente entre un tercio y un medio de la temperatura absoluta de fusión, T_m.

Un concepto básico adicional del comportamiento mecánico es que las estructuras cristalinas más complejas corresponden a los materiales relativamente frágiles. Los compuestos intermetálicos (como el Ag_3Al) y los cerámicos (como el Al_2O_3) son un ejemplo corriente de esto. Los vectores de Burgers relativamente grandes, junto con la dificultad para crear planos de deslizamiento libres de obstáculos, dejan pocas oportunidades para el movimiento de dislocaciones. La formación de *intermetálicos frágiles* es un problema frecuente en los diseños que involucran entrecaras entre metales disimilares a altas temperaturas. Los cerámicos, como se vio en la Sección 6.1, son materiales típicamente frágiles. El estudio de la Figura 4.14 confirma lo dicho acerca de los vectores de Burgers de gran tamaño. Una consideración adicional concerniente a la fragilidad de los cerámicos es que no es posible tener muchos sistemas de deslizamiento, debido al estado de carga de los iones. El deslizamiento de los iones de igual carga, uno sobre otro, puede provocar altas fuerzas de repulsión electrostática. Debido a esto, incluso los compuestos cerámicos con estructuras cristalinas relativamente sencillas sólo muestran una movilidad de dislocaciones significativa a temperaturas relativamente altas.

Esta sección se cierra con un cálculo macroscópico de la tensión de deformación para un material cristalino, que se halla en relación con el mecanismo microscópico asociado al sistema de deslizamiento. En la Figura 6.26 se define la **tensión efectiva de cizalladura**, τ, que es la tensión real que actúa sobre el sistema de deslizamiento (en el plano de deslizamiento y según la dirección de deslizamiento) resultante de la aplicación de una tensión de tracción simple, $\sigma(=F/A)$, donde F es la fuerza externa aplicada perpendicularmente al área de la sección transversal, A, de la probeta cristalina. El concepto importante es que el mecanismo fundamental de deformación es una acción de cizalladura, resultante de proyectar la fuerza aplicada sobre el sistema de deslizamiento. La componente de la fuerza aplicada (F) que actúa en la dirección de deslizamiento es ($F \cos\lambda$). La proyección del área transversal de la probeta (A) sobre el plano de deslizamiento proporciona un área ($A/\cos\varphi$). Debido a esto, la tensión efectiva de cizalladura, τ, es

$$\tau = \frac{F\cos\lambda}{A/\cos\varphi} = \frac{F}{A}\cos\lambda\cos\varphi = \sigma\cos\lambda\cos\varphi, \qquad \textbf{(6.14)}$$

donde σ es la tensión de tracción aplicada ($=F/A$), y λ y φ están definidos en la Figura 6.26. La Ecuación 6.14 proporciona la tensión efectiva de cizalladura, τ,

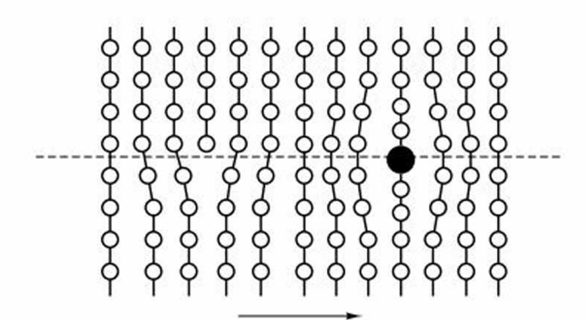


Figura 6.25. Forma en que una impureza crea un campo de deformación en la red cristalina, actuando como un obstáculo al movimiento de dislocaciones.

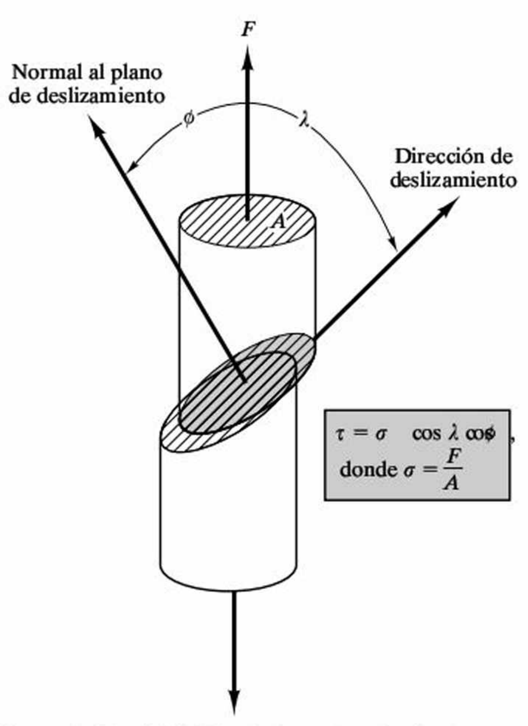


Figura 6.26. Definición de la tensión efectiva de cizalladura, τ, que produce directamente la deformación plástica (mediante una acción de cizalladura), como resultado de la aplicación externa de una tensión de tracción, σ.

que resulta de una cierta tensión aplicada. Se denomina **tensión crítica efectiva de cizalladura** al valor de τ lo suficientemente grande para producir el deslizamiento por movimiento de dislocaciones, y está dada por

$$\tau_c = \sigma_c \cos\lambda \cos\varphi, \tag{6.15}$$

donde σ_c es, por supuesto, la tensión que es necesario aplicar para producir esa deformación. Al considerar la deformación plástica, debe tenerse siempre presente la relación entre los valores macroscópicos de tensión y el mecanismo micromecánico de deslizamiento de dislocaciones.

EJEMPLO 6.8

Un monocristal de cinc se somete a tracción, de forma que la normal a su plano basal (0001) está a 60° del eje de aplicación de la tensión, y la dirección de deslizamiento $[11\bar{2}0]$ está a 40° del eje de aplicación de la tensión.

(a) ¿Cuál es la tensión efectiva de cizalladura, τ, que actúa en la dirección de deslizamiento cuando se aplica una tensión de tracción de 0.690 MPa (100 psi)?

(b) ¿Qué tensión es preciso aplicar para alcanzar la tensión crítica efectiva de cizalladura, τ_c, de 0.94 MPa (136 psi)?

SOLUCIÓN

(a) Según la Ecuación 6.14,

$$\tau = \sigma \cos\lambda \cos\varphi = (0.690 \text{ MPa}) \cos 40° \cos 60° = 0.264 \text{ MPa (38.3 psi)}.$$

(b) Según la Ecuación 6.15,

$$\tau_c = \sigma_c \cos\lambda \cos\varphi,$$

o

$$\sigma_c = \frac{\tau_c}{\cos\lambda\cos\varphi} = \frac{0.94 \text{ MPa}}{\cos 40° \cos 60°} = 2.45 \text{ MPa (356 psi)}.$$

PROBLEMA 6.8

Repítase el Ejemplo 6.8, suponiendo que las dos direcciones están a 45°, en lugar de 60° y 40°.

6.4. DUREZA

El *ensayo de dureza* (Figura 6.27) representa una alternativa relativamente sencilla al ensayo de tracción de la Figura 6.1. La resistencia del material a la penetración indica su resistencia de forma cualitativa. El penetrador puede ser tanto redondeado como puntiagudo y es de un material mucho más duro que el de la pieza que se ensaya, por ejemplo, acero endurecido, carburo de wolframio o diamante. La Tabla 6.10 resume los tipos más comunes de ensayos de dureza junto con las geometrías características del penetrador. Los *índices de dureza* empíricos se calculan a partir de fórmulas adecuadas que emplean medidas de la geometría de la huella creada por la indentación. Las medidas de microdureza se realizan con la ayuda de un microscopio de gran potencia. La **dureza Rockwell**[5] se emplea ampliamente y dispone de muchas escalas (por ejemplo, Rockwell B y Rockwell C) para diferentes intervalos de dureza. El poder correlacionar la dureza con la profundidad de penetración permite mostrar convenientemente el valor de dureza en una pantalla analógica o en un aparato digital. A lo largo de este capítulo, generalmente se citarán **índices de dureza Brinell**[6] (HBW) debido al hecho de que una única escala da cobertura a una amplia gama de durezas de materiales y a que se puede obtener una correlación bastante lineal con la resistencia, especialmente para una aleación dada. La Tabla 6.11 proporciona los valores HBW correspondientes a las aleaciones de la Tabla 6.1. La Figura 6.28a muestra una tendencia clara de HBW en

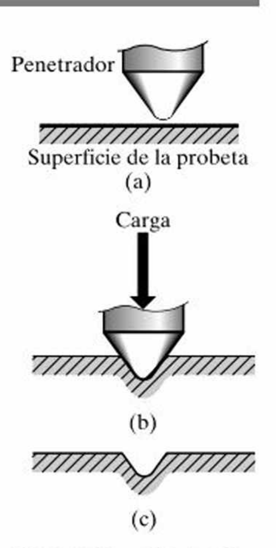


Figura 6.27. Ensayo de dureza. El análisis de la geometría de la indentación se resume en la Tabla 6.10.

[5] La máquina de ensayos de dureza Rockwell fue inventada en 1919 por Stanley P. Rockwell, metalurgista estadounidense. La palabra *Rockwell* aplicada al durómetro y a las normas de referencia es una marca registrada en varios países, incluidos los Estados Unidos.

[6] Johan August Brinell (1849-1925), metalurgista sueco, contribuyó de forma importante a la metalurgia de los aceros. Su durómetro fue expuesto por primera vez en 1900 en la Exposición de París. Los «durómetros Brinell» actuales no han cambiado en esencia su diseño.

Tabla 6.10. Tipos comunes de geometrías del ensayo de dureza.

Ensayo	Penetrador	Forma de la indentación: Vista lateral	Forma de la indentación: Vista superior	Carga	Expresión del índice de dureza
Brinell	Bola de 10 mm de acero o de carburo de wolframio	D; d	d	P	$\text{HBW} = \dfrac{2P}{\pi D\left[D - \sqrt{D^2 - d^2}\right]}$
Vickers	Pirámide de diamante	136	d_1; d_1	P	$\text{HV} = 1.72P/d_1^2$
Microdureza Knoop	Pirámide de diamante	t; $l/b = 7.11$; $b/t = 4.00$	b; l	P	$\text{HK} = 14.2P/l^2$
Rockwell					
A, C, D	Cono de diamante	120; t		60 kg (A); 150 kg (C); 100 kg (D)	$R_A = R_C = R_D = 100 - 500t$
B, F, G	Bola de acero de 1/16 de pulgada de diámetro	t		100 kg (B); 60 kg (F); 150 kg (G)	$R_B = R_F = R_G = 130 - 500t$
E, H	Bola de acero de 1/8 de pulgada de diámetro			100 kg (E); 60 kg (H)	$R_E = R_H = 130 - 500t$

Fuente: H. W. Hayden, W. G. Moffat y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 3: *Mechanical Behavior*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1965.

Tabla 6.11. Comparación del índice de dureza Brinell (HBW) con la resistencia a tracción (R_m) para las aleaciones de la Tabla 6.1.

Aleación	HBW	R_m (MPa)
1. Acero al carbono 1040	235	750
2. Acero de baja aleación 8630	220	800
3. c. Acero inoxidable 410	250	800
5. Superaleación férrea (410)	250	800
6. b. Fundición dúctil, 60-40-18	167	461
7. a. Aluminio 3003-H14	40	150
8. a. Magnesio AZ31B	73	290
b. Magnesio de moldeo AM100A	53	150
9. a. Ti-5Al-2.5Sn	335	862
10. Bronce al aluminio, 9% (aleación de cobre)	165	652
11. Monel 400 (aleación de níquel)	110-150	579
12. Cinc AC41A	91	328
13. Aleación de soldadura 50:50 (aleación de plomo)	14.5	42
15. Aleación de oro dental (metal precioso)	80-90	310-380

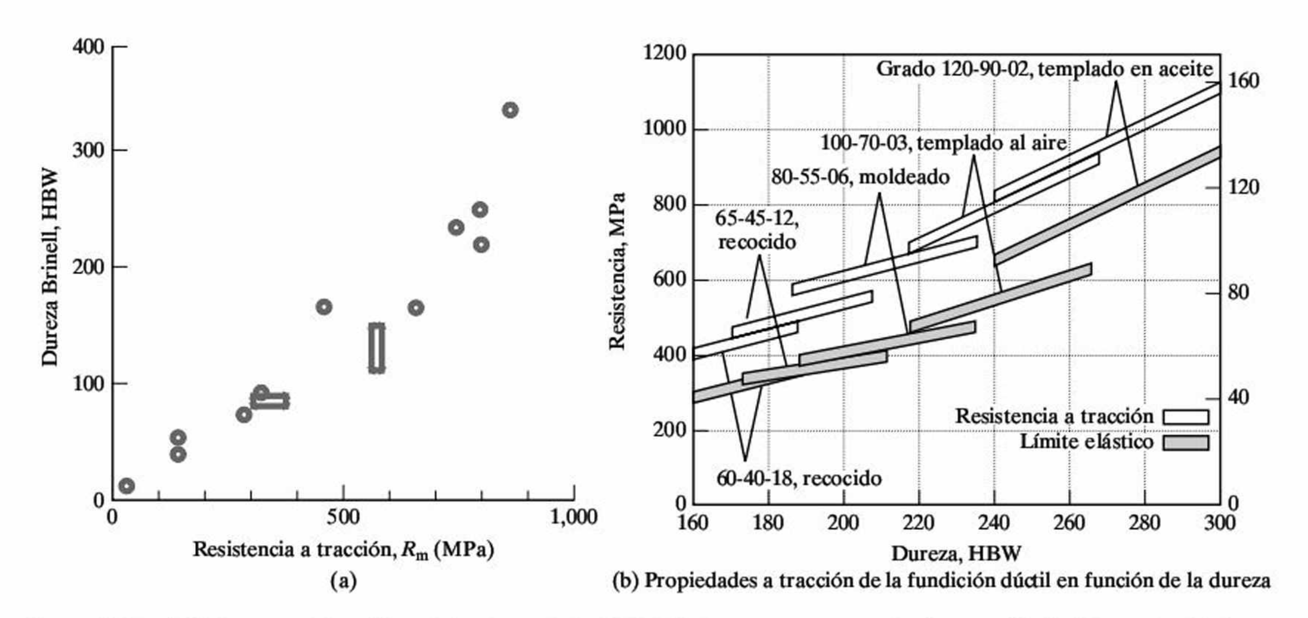


Figura 6.28. (a) Representación gráfica de los datos de la Tabla 6.11. Se muestra una tendencia general de HBW con R_m. (b) Se obtiene una correlación más precisa de HBW con R_m (o $R_{p0.2}$) para determinadas familias de aleaciones. [La parte (b) de *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 1, *American Society for Metals*, Metals Park, OH, 1978.]

relación con la resistencia de dichas aleaciones. La Figura 6.28b muestra que la correlación es más precisa al considerar una familia de aleaciones dada. Para esta correlación se emplea la resistencia a tracción en lugar del límite elástico porque el ensayo de dureza lleva asociada una componente importante de deformación plástica. En el Capítulo 10 se analizará la relación entre la dureza y los tratamientos térmicos. En la Tabla 6.12 se proporcionan valores típicos de dureza para diferentes polímeros.

Tabla 6.12. Datos de dureza para distintos polímeros.

Polímero	Dureza Rockwell, escala R[a]
Polímeros termoplásticos	
Polímeros de uso general	
Polietileno	
Alta densidad	40
Baja densidad	10
Policloruro de vinilo	110
Polipropileno	90
Poliestireno	75
Poliésteres	120
Acrílicos (Lucita)	130
Poliamidas (nylon 66)	121
Celulósicos	50 a 115
Polímeros de ingeniería	
ABS	95
Policarbonatos	118
Acetales	120
Politetrafluoretileno (teflón)	70
Polímeros termoestables	
Fenólicos (fenolformaldehído)	125
Urea-melamina	115
Poliésteres	100
Epoxys	90

Fuente: De las colecciones de datos en R. A. Flinn y P. K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 2nd ed., Houghton Mifflin Company, Boston, MA, 1981; M. F. Ashby y D. R. H. Jones, *Engineering Materials*, Pergamon Press, Inc., Elmsford, NY, 1980; y *Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics*.

[a] Para materiales relativamente blandos: radio del penetrador $\frac{1}{2}$ in., carga de 60 kg.

EJEMPLO 6.9

(a) Se realiza una medida de dureza Brinell en una fundición dúctil (100-70-03, templada al aire) empleando para ello una esfera de 10 mm de diámetro de carburo de wolframio. Una carga de 3000 kg genera una huella de 3.91 mm de diámetro en la superficie del hierro. Calcúlese el índice de dureza Brinell de esta aleación. (Las unidades correctas para la ecuación Brinell de la Tabla 6.10 son kilogramos para la carga y milímetros para los diámetros.)

(b) Empléese la Figura 6.28b para predecir la resistencia a tracción de este hierro dúctil.

Solución

(a) A partir de la Tabla 6.10,

$$\mathrm{HBW} = \frac{2P}{\pi D\left(D - \sqrt{D^2 - d^2}\right)} = \frac{2(3000)}{\pi(10)\left(10 - \sqrt{10^2 - 3.92^2}\right)} = 240.$$

(b) A partir de la Figura 6.28b,

$$(R_{\mathrm{m}})_{\mathrm{HBW}=240} = 800 \text{ MPa}.$$

PROBLEMA 6.9

Supóngase que una fundición dúctil (100-70-03, templada al aire) tiene una resistencia a tracción de 700 MPa. ¿Cuál es el diámetro de la huella que cabe esperar que produzca una carga de 3000 kg con una bola de 10 mm de diámetro? (*Véase* el Ejemplo 6.9.)

6.5. FLUENCIA Y RELAJACIÓN DE TENSIONES

El ensayo de tracción por sí solo no puede predecir el comportamiento estructural de un material empleado a altas temperaturas. La deformación que sufre un metal típico cargado por debajo de su límite elástico a temperatura ambiente se puede calcular mediante la ley de Hooke (Ecuación 6.3). Esta deformación no cambiará con el tiempo, como norma general, si la carga se mantiene constante (Figura 6.29). Al repetir este experimento a temperatura «elevada» (un valor de T superior

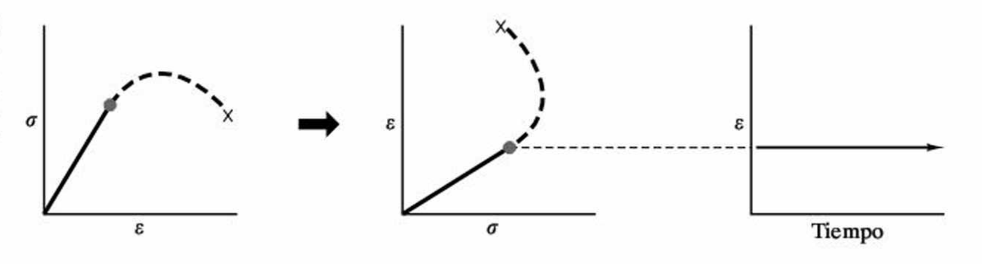


Figura 6.29. La deformación elástica inducida en una aleación a temperatura ambiente es independiente del tiempo.

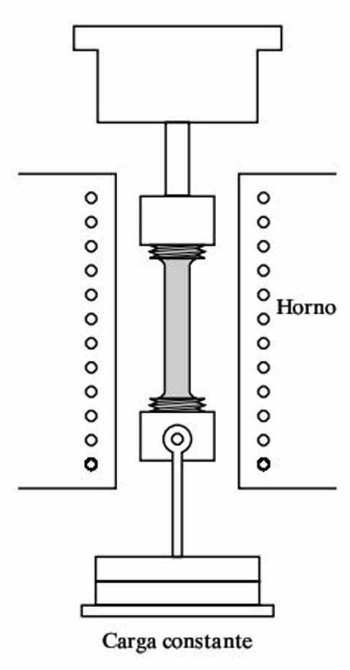


Figura 6.30. Ensayo típico de fluencia.

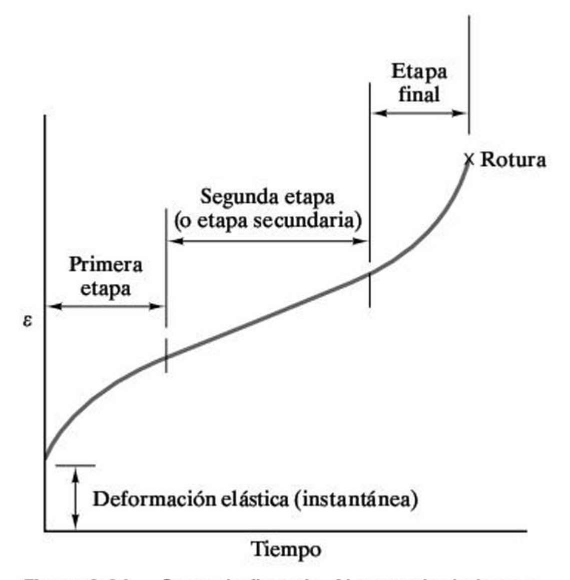


Figura 6.31. Curva de fluencia. Al contrario de lo que muestra la Figura 6.29, en una aleación sometida a tensión y a altas temperaturas (por encima de la mitad de la temperatura absoluta de fusión) tiene lugar una deformación plástica a lo largo del tiempo.

a otro comprendido entre la tercera parte y la mitad de la temperatura absoluta de fusión) se obtienen resultados totalmente distintos. La Figura 6.30 presenta un ensayo típico, y la Figura 6.31 muestra una **curva de fluencia** típica, en la que la deformación, ε, aumenta de forma gradual con el tiempo tras la primera etapa de carga elástica. La **fluencia** se puede definir como la deformación plástica (permanente) que tiene lugar a temperatura elevada bajo carga constante y durante un periodo largo de tiempo.

Tras la deformación elástica inicial en $t \simeq 0$, la Figura 6.31 muestra tres etapas correspondientes a la deformación por fluencia. La *primera etapa* está caracterizada por una velocidad de deformación (pendiente de la curva ε-*t*) decreciente. El aumento relativamente rápido de la longitud durante este periodo inicial es el resultado directo de unos mejores mecanismos de deformación. Un ejemplo específico de dichos mecanismos en los metales es el **trepado de las dislocaciones**, como se ilustra en la Figura 6.32. Según lo expuesto en la Sección 6.3, esta mejora en la deformación se debe a una movilidad atómica térmicamente activada, que proporciona planos de deslizamiento adicionales para las dislocaciones. La *segunda etapa* de la deformación por fluencia se caracteriza por ser una línea recta, correspondiente a valores de velocidad de deformación constante (Figura 6.31). En esta zona, la mayor facilidad de deslizamiento debida a la movilidad atómica asociada a alta temperatura, se equilibra con una resistencia creciente al deslizamiento debida a la formación de apilamientos de dislocaciones y otras barreras microestructurales. En la *tercera etapa* final, la velocidad de deformación aumenta debido al incremento de la tensión verdadera. Este aumento es el resultado de la reducción del área transversal por estricción o agrietamiento interno. En algunos casos, la rotura tiene lugar en la etapa secundaria, por lo que se elimina esta última etapa.

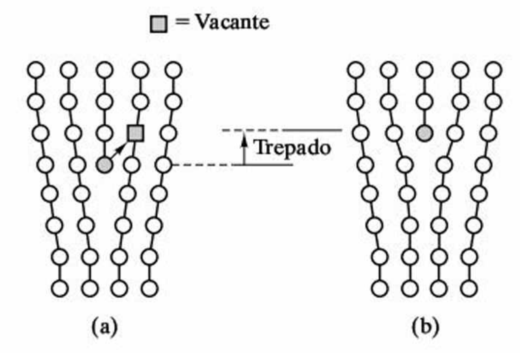


Figura 6.32. Mecanismo de trepado de dislocaciones. Obviamente, se requiere el movimiento de muchos átomos adyacentes para que tenga lugar el trepado de la línea de dislocación completa.

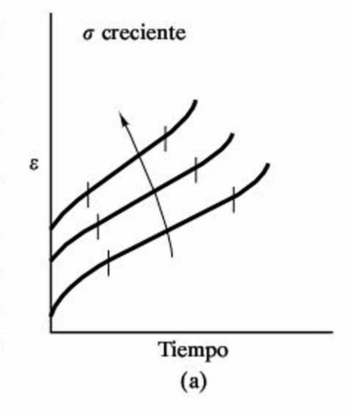
La Figura 6.33 muestra cómo la curva característica de fluencia varía con los cambios en la tensión aplicada o en la temperatura de ensayo. La naturaleza de la fluencia como proceso activado térmicamente hace de ella otro ejemplo de comportamiento según la ley de Arrhenius, como se expuso en la Sección 5.1. Una demostración de esta idea es que la representación gráfica del logaritmo de la velocidad de fluencia estacionaria ($\dot{\varepsilon}$) de la etapa secundaria, frente al inverso de la temperatura absoluta, es una representación de Arrhenius (Figura 6.34). Como en el caso de otros procesos activados térmicamente, la pendiente del gráfico de Arrhenius es importante, ya que proporciona el valor de la energía de activación, Q, correspondiente al mecanismo de fluencia a partir de la expresión de Arrhenius:

$$\dot{\varepsilon} = Ce^{-Q/RT}, \quad \textbf{(6.16)}$$

donde C es una constante preexponencial, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. Otro aspecto útil relacionado con el comportamiento según la ley de Arrhenius es la posibilidad de realizar predicciones. La línea discontinua de la Figura 6.34 muestra cómo pueden extrapolarse los datos de velocidad de deformación a alta temperatura, que pueden obtenerse a través de experimentos de laboratorio de corta duración, para predecir el comportamiento en fluencia a largo plazo a temperaturas inferiores de servicio. Esta extrapolación es válida siempre y cuando sea el mismo mecanismo de fluencia el que actúa en todo el intervalo de temperaturas. A partir de este principio, se han elaborado muchos gráficos semiempíricos para guiar a los ingenieros de diseño en la selección del material.

Como muestra la Figura 6.35, la velocidad de deformación de la etapa secundaria ($\dot{\varepsilon}$) y el tiempo que transcurre hasta la rotura por fluencia (t) proporcionan una rápida caracterización del comportamiento a fluencia. Las representaciones gráficas de dichos parámetros junto con la tensión aplicada (σ) y la temperatura (T) proporcionan otro conjunto de datos de utilidad para los ingenieros de diseño encargados de la selección de materiales para servicio a alta temperatura (por ejemplo, la Figura 6.36).

La fluencia es probablemente más importante en los cerámicos que en los metales debido a que están más extendidas las aplicaciones a alta temperatura. El papel de los mecanismos de difusión en la fluencia de los cerámicos es más complicado que en el caso de los metales porque generalmente la difusión



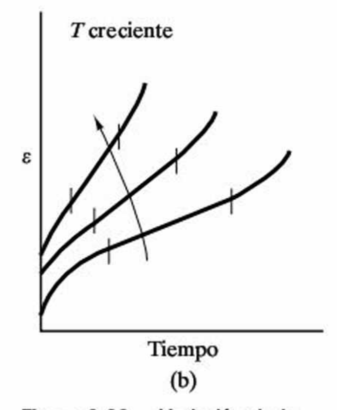


Figura 6.33. Variación de la curva de fluencia con (a) la tensión o (b) la temperatura. Nótese cómo la velocidad de fluencia estacionaria ($\dot{\varepsilon}$) de la etapa secundaria aumenta acusadamente con la temperatura (*véase* también la Figura 6.34).

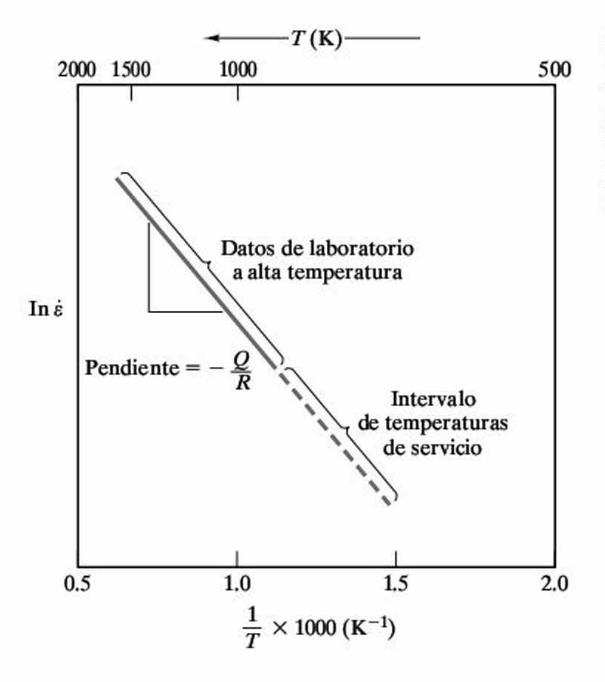


Figura 6.34. Representación de Arrhenius de ln $\dot{\varepsilon}$ frente a $1/T$, donde $\dot{\varepsilon}$ es la velocidad de fluencia de la etapa secundaria y T es la temperatura absoluta. La pendiente proporciona la energía de activación correspondiente al mecanismo de fluencia. La extrapolación de los datos de alta temperatura de corta duración permite la predicción del comportamiento a fluencia a largo plazo para temperaturas de servicio inferiores.

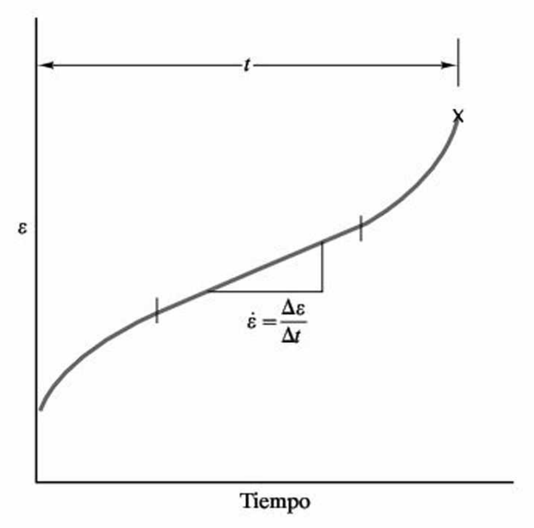


Figura 6.35. Una caracterización sencilla del comportamiento a fluencia se obtiene a partir de la velocidad de deformación de la etapa secundaria ($\dot{\varepsilon}$) y el tiempo hasta la rotura por fluencia (t).

Figura 6.36. Datos de rotura por fluencia para la superaleación base níquel Inconel 718. (De *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 3, *American Society for Metals*, Metals Park, OH, 1980.)

es más compleja en los cerámicos. El requisito de neutralidad de carga y las diferentes difusividades para aniones y cationes contribuyen a esta complejidad. La consecuencia es que los bordes de grano suelen desempeñar un papel importante en la fluencia de los cerámicos. El deslizamiento de granos adyacentes a lo largo del borde de grano facilita el reacoplamiento microestructural durante la deformación por fluencia. En algunos cerámicos refractarios relativamente impuros, puede existir en los bordes de grano una capa de fase vítrea. En este caso, la fluencia puede ocurrir de nuevo por el mecanismo de deslizamiento de los bordes de grano

Tabla 6.13. Datos de velocidad de fluencia para diversos cerámicos policristalinos.

Material	$\dot{\varepsilon}$ a 1300 °C, 1800 psi (12.4 MPa) [mm/(mm · h) × 10^6]
Al_2O_3	1.3
BeO	300.0
MgO (moldeo)	330.0
MgO (mediante presión hidrostática)	33.0
$MgAl_2O_4$ (2-5 μm)	263.0
$MgAl_2O_4$ (1-3 mm)	1.0
ThO_2	1000.0
ZrO_2 (estabilizada)	30.0

Fuente: W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1976.

debido a la deformación viscosa de la fase vítrea. Este mecanismo para el deslizamiento «fácil» suele ser indeseable a causa de la baja resistencia resultante a altas temperaturas. En realidad, el término *fluencia* no se aplica a los materiales vítreos. El tema de la deformación viscosa de los vidrios se trata posteriormente de forma separada en la Sección 6.6.

En la Tabla 6.13 se presentan los datos de velocidad de fluencia a una temperatura dada para algunos cerámicos comunes. En la Figura 6.37 se muestra una representación tipo Arrhenius de los datos de fluencia (bajo carga constante).

En los metales y cerámicos, la deformación por fluencia es un fenómeno importante a alta temperatura (mayor que la mitad de la temperatura absoluta de fusión). La fluencia es un parámetro de diseño significativo en los polímeros, dadas sus relativamente bajas temperaturas de fusión. La Figura 6.38 muestra datos de fluencia para el nylon 66 con carga y temperatura moderadas. Un fenómeno relacionado, la **relajación de tensiones**, es también un factor a considerar en el diseño con polímeros. Un ejemplo conocido es el de las gomas elásticas de caucho, que sometidas a tensión durante largos periodos de tiempo, no recuperan su tamaño original al retirar la carga.

La deformación por fluencia supone que el material experimente una deformación creciente con el tiempo, bajo la acción de tensiones constantes. Por el contrario, la relajación de tensiones supone una disminución de la tensión con el tiempo en los polímeros, manteniendo constante la deformación. El mecanismo de la relajación de tensiones es el flujo viscoso (esto es, el deslizamiento gradual de las moléculas, unas sobre otras, con el paso del tiempo). El flujo viscoso transforma parte de la deformación elástica en deformación plástica no recuperable. La relajación de tensiones se caracteriza mediante el **tiempo de relajación**, τ, definido como el tiempo necesario para que la tensión (σ) disminuya hasta un 0.37 ($1/e$) de la tensión inicial (σ_0). La disminución exponencial de la tensión con el tiempo (t) está dada por

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau}. \qquad \textbf{(6.17)}$$

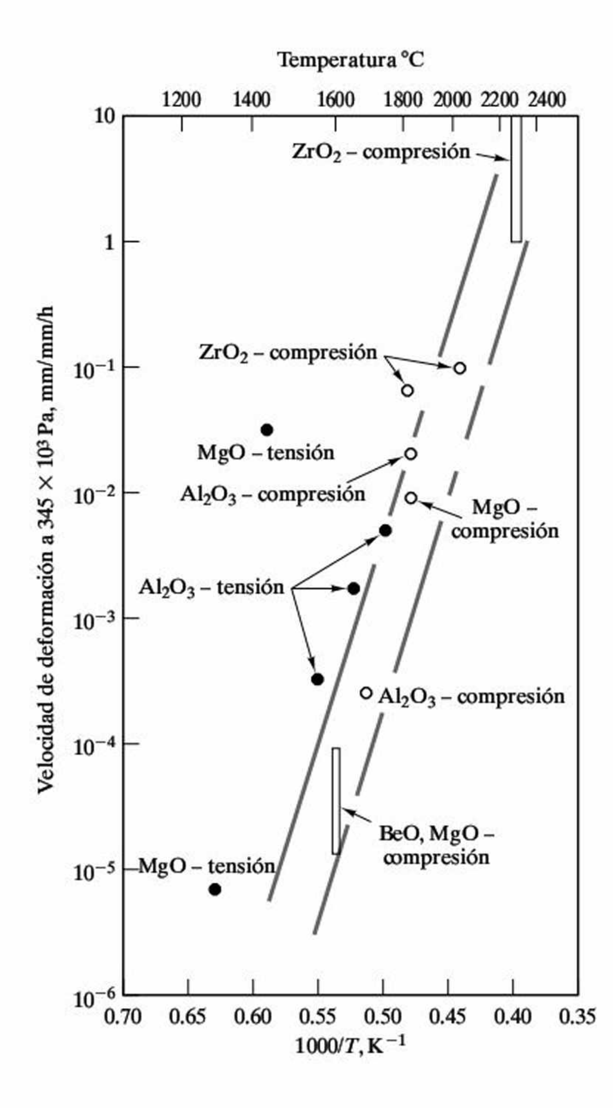


Figura 6.37. Representación tipo Arrhenius de los datos de fluencia de diversos óxidos policristalinos bajo una tensión aplicada de 345 × 10^3 Pa. Obsérvese que la escala del inverso de la temperatura está al revés (es decir, la temperatura aumenta hacia la derecha). (De W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics,* 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1976.)

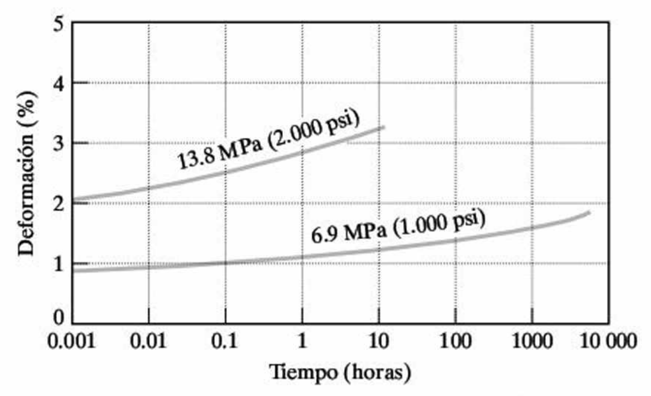


Figura 6.38. Datos de fluencia para un nylon 66 a 60 °C y una humedad relativa del 50 por ciento. (Con permiso de *Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics.*)

En general, la relajación de tensiones es un fenómeno de Arrhenius, como era la fluencia en los metales y cerámicos. La forma de la expresión de Arrhenius para la relajación de tensiones es

$$\frac{1}{\tau} = Ce^{-Q/RT}, \qquad \textbf{(6.18)}$$

donde C es una constante preexponencial, Q es la energía de activación (por mol), R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

EJEMPLO 6.10

En un experimento de laboratorio sobre fluencia a 1000 °C se obtiene un valor para la velocidad estacionaria de fluencia de 5 × 10^{-1} por ciento por hora. Se sabe que el mecanismo de fluencia en esta aleación es el trepado de dislocaciones, con una energía de activación de 200 kJ/mol. Predígase el valor de la velocidad de

fluencia a una temperatura de servicio de 600 °C. (Supóngase que en el experimento de laboratorio se trabajaba con el doble de la tensión de servicio.)

SOLUCIÓN

Empleando el experimento de laboratorio para determinar el valor de la constante preexponencial de la Ecuación 6.16, se obtiene

$$C = \dot{\varepsilon} e^{+Q/RT} = (5 \times 10^{-1}\,\%\text{ por hora})e^{+(2\times10^5\text{ J/mol})/[8.314\text{ J/mol}\cdot\text{K})](1273\text{ K})}$$

$$= 80.5 \times 10^{-5}\,\%\text{ por hora.}$$

Aplicando esto a la temperatura de servicio resulta

$$\dot{\varepsilon} = (80.5 \times 10^{6}\,\%\text{ por hora})e^{-(2\times10^5)/(8.314)(873)} = 8.68 \times 10^{-5}\,\%\text{ por hora.}$$

Nota. Se ha supuesto que el mecanismo de fluencia es el mismo a 1000 y a 600 °C.

EJEMPLO 6.11

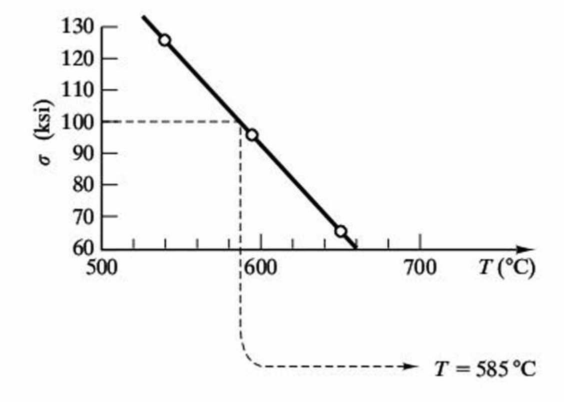
En el diseño de un depósito a presión para la industria petroquímica, ha de estimarse la temperatura a la cual la aleación Inconel 718 podría ser sometida, proporcionando una vida en servicio de 10 000 h bajo una tensión de 690 MPa (100 000 psi) antes de fallar por rotura por fluencia. ¿Cuál es la temperatura de servicio?

SOLUCIÓN

Utilizando la Figura 6.36, se deben representar de nuevo los datos teniendo en cuenta que la tensión de fallo para un tiempo hasta rotura de 10^4 h varía con la temperatura como sigue:

σ (ksi)	T (°C)
125	540
95	595
65	650

La representación gráfica proporciona



EJEMPLO 6.12

El tiempo de relajación de una goma elástica de caucho a 25 °C es de 60 días.

(a) Si inicialmente se somete a tensión de 2 MPa, ¿cuántos días serán necesarios para que la tensión disminuya hasta 1 MPa?

(b) Si la energía de activación del proceso de relajación es de 30 kJ/mol, ¿cuál será el tiempo de relajación a 35 °C?

SOLUCIÓN

(a) Según la Ecuación 6.17,

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau}$$

y

$$1 \text{ MPa} = 2 \text{ MPa} e^{-t/(60 \text{ d})}.$$

Reordenando los témicos, resulta

$$t = -(60 \text{ días})(\ln \tfrac{1}{2}) = 41.5 \text{ días}.$$

(b) Según la Ecuación 6.18,

$$\frac{1}{\tau} = Ce^{-Q/RT},$$

o

$$\frac{1/\tau_{25\,°\text{C}}}{1/\tau_{35\,°\text{C}}} = \frac{e^{-Q/R(298\text{ K})}}{e^{-Q/R(308\text{ K})}},$$

o

$$\tau_{35\,°\text{C}} = \tau_{25\,°\text{C}} \exp\left[\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{308\text{ K}} - \frac{1}{298\text{ K}}\right)\right],$$

que proporciona, finalmente,

$$\tau_{35\,°\text{C}} = (60 \text{ días}) \exp\left[\frac{30 \times 10^3 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}}\left(\frac{1}{308\text{ K}} - \frac{1}{298\text{ K}}\right)\right] = 40.5 \text{ días}.$$

PROBLEMA 6.10

Empleando la ecuación de Arrhenius, en el Ejemplo 6.10 se predijo la velocidad de fluencia en una determinada aleación a 600 °C. Para el mismo sistema, calcúlese la velocidad de fluencia a **(a)** 700 °C, **(b)** 800 °C y **(c)** 900 °C. **(d)** Represéntense los resultados según un gráfico de Arrhenius similar al de la Figura 6.34.

PROBLEMA 6.11

En el Ejemplo 6.11 se estimó la máxima temperatura de servicio de la aleación Inconel 718 sometida a una tensión de 690 MPa (100 000 psi) durante 10 000 h. ¿Cuál es la máxima temperatura de servicio que permitirá a esta aleación soportar **(a)** 100 000 h y **(b)** 1000 h bajo la acción de las mismas tensiones?

PROBLEMA 6.12

En el Problema 6.12a se calculó el tiempo de relajación de la tensión hasta 1 MPa a 25 °C. **(a)** Calcúlese el tiempo de relajación de la tensión hasta 0.5 MPa a 25 °C. **(b)** Repítase el apartado (a) para 35 °C empleando los resultados del Ejemplo 6.12b.

6.6. DEFORMACIÓN VISCOELÁSTICA

Se verá en el siguiente capítulo acerca del comportamiento térmico, que los materiales generalmente se dilatan al ser calentados. Esta dilatación térmica se representa mediante un incremento de longitud, ΔL, dividido por su longitud inicial, L_0. Al medir la dilatación térmica de un vidrio inorgánico o de un polímero orgánico (Figura 6.39), sólo se han encontrado dos respuestas mecánicas. En primer lugar, se observa un cambio brusco en la pendiente de la curva de dilatación a la temperatura T_g. Hay dos coeficientes de dilatación térmica diferentes (pendientes de la curva) por encima y por debajo de T_g. El coeficiente de dilatación por debajo de T_g es comparable al de un sólido cristalino de la misma composición. El coeficiente de dilatación por encima de T_g es comparable al de un líquido. Por ello, T_g se denomina **temperatura de transición vítrea**. Por debajo de T_g el material es un verdadero vidrio (un sólido rígido), y por encima de T_g es un líquido superenfriado (*véase* la Sección 4.5). En lo que se refiere a comportamiento mecánico, por debajo de T_g se produce una deformación elástica, mientras que por encima de T_g tiene lugar una **deformación viscosa** (como la de un líquido). Si se continúa midiendo el coeficiente de dilatación por encima de T_g, se llega a un punto en el que se produce un descenso brusco de la curva, a la temperatura T_s. Esta **temperatura de ablandamiento** indica que el material se ha vuelto tan fluido que no puede soportar el peso de la sonda encargada de medir el cambio de longitud (una pequeña barra de refractario). En la Figura 6.40 se ha representado el volumen específico en función de la temperatura. Este gráfico se halla relacionado estrechamente con la curva de dilatación térmica de la Figura 6.39. El hecho de añadir los datos para el caso de un material cristalino (de la misma composición que el vidrio) proporciona una definición gráfica de un vidrio en comparación con un líquido superenfriado y un cristal.

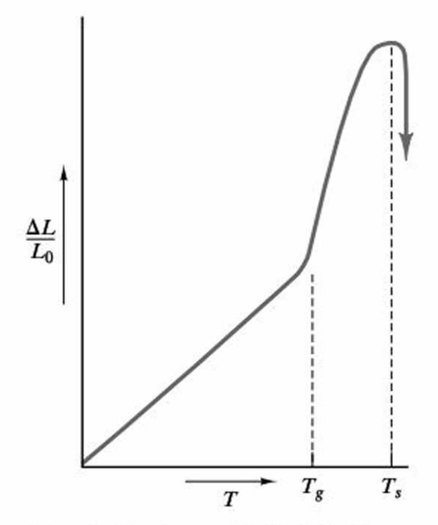


Figura 6.39. La medida de dilatación térmica típica de un vidrio inorgánico o de un polímero orgánico indica una temperatura de transicción vítrea, T_g y una temperatura de ablandamiento, T_s.

El comportamiento viscoso de los vidrios (orgánicos o inorgánicos) puede describirse a través de la **viscosidad**, η, que se define como la constante de proporcionalidad entre la fuerza de cizalladura por unidad de área (F/A) y el gradiente de velocidad (dv/dx):

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx}, \tag{6.19}$$

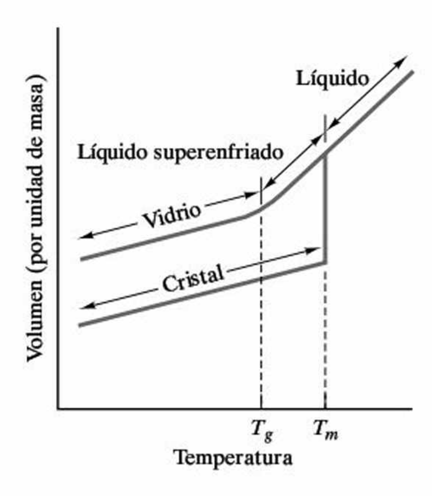


Figura 6.40. Al ser calentado, un cristal experimenta una dilatación térmica moderada hasta su temperatura de fusión (T_m), a la cual se produce un brusco aumento del volumen específico. Si continúa el aporte de calor, el líquido experimenta una mayor dilatación térmica. El enfriamiento lento del líquido permitiría la cristalización en el punto T_m, con lo que la curva en calentamiento y en enfriamiento coincidirían. Un enfriamiento rápido del líquido puede retrasar la cristalización, obteniéndose un líquido superenfriado. En torno a la temperatura de transición vítrea (T_g), tiene lugar una solidificación gradual. Un verdadero vidrio es un sólido rígido con un coeficiente de dilatación similar al del cristal pero con una estructura a escala atómica similar a la del líquido (*véase* la Figura 4.23).

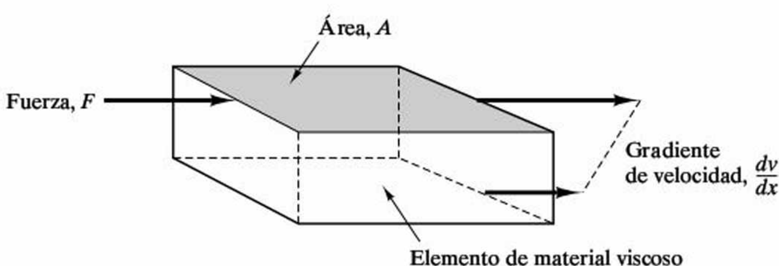


Figura 6.41. Representación de los términos para definir la viscosidad, η, en la Ecuación 6.19.

donde los distintos términos se hallan ilustrados en la Figura 6.41. La unidad de viscosidad es tradicionalmente el poise [$=1$ g/(cm·s)], que equivale a 0.1 Pa·s.

VIDRIOS INORGÁNICOS

En la Figura 6.42 se muestra la viscosidad de un vidrio sódico-cálcico típico desde temperatura ambiente hasta los 1500 °C, que sirve de ejemplo de **deformación viscoelástica**, representándose desde la temperatura ambiente, en que el vidrio es elástico, hasta por encima de la temperatura de transición vítrea, donde es de naturaleza viscosa. En la citada figura hay gran cantidad de información útil para el procesado de productos de vidrio. El **intervalo de fusión** es el intervalo de temperatura (entre los 1200 y los 1500 °C aproximadamente para un vidrio sódico-cálcico) donde η está comprendida entre 50 y 500 poises. Este valor relativamente bajo de la viscosidad representa un material muy fluido, para un silicato líquido. Sin embargo, el agua y los metales líquidos tienen viscosidades de sólo unos 0.01 poises. El conformado del vidrio para dar al producto su forma definitiva se realiza en la práctica en el rango de viscosidad de 10^4 a 10^8 poises, que corresponde al **intervalo de trabajo** (entre los 700 y 900 °C para el vidrio sódico-cálcico). El **punto de ablandamiento** se define formalmente a una viscosidad η de $10^{7.6}$ poises ($\sim$700 °C para el vidrio sódico-cálcico) y es la temperatura inferior del intervalo de trabajo. Después de obtener la forma del producto vítreo, pueden relajarse las tensiones residuales manteniendo el material en el *intervalo de recocido*,

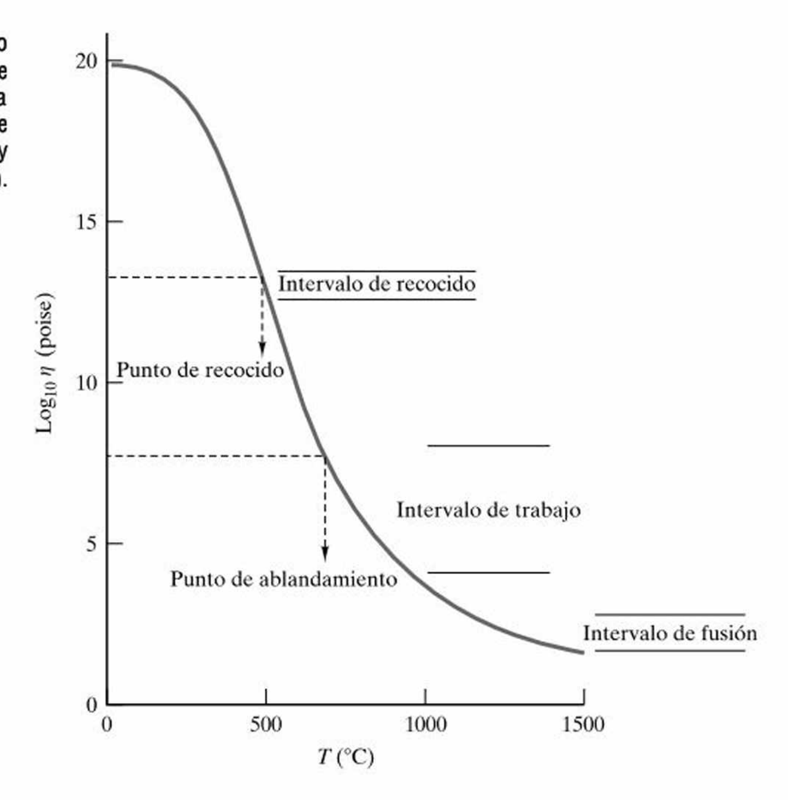


Figura 6.42 Viscosidad de un vidrio sódico-cálcico típico desde temperatura ambiente hasta los 1500 °C. Por encima de la temperatura de transición vítrea (en torno a 450 °C en este caso), la viscosidad disminuye siguiendo una ley de Arrhenius (*véase* la Ecuación 6.20).

con una viscosidad η desde $10^{12.5}$ a $10^{13.5}$ poises. El **punto de recocido** se define como la temperatura a la cual $\eta = 10^{13.4}$ poises, y las tensiones internas pueden ser eliminadas en unos 15 minutos (~450 °C para el vidrio sódico-cálcico). La temperatura de transición vítrea (de las Figuras 6.39 y 6.40) tiene lugar en torno al punto de recocido.

Por encima de la temperatura de transición vítrea, los datos de viscosidad siguen la ley de Arrhenius

$$\eta = \eta_0 e^{+Q/RT}, \tag{6.20}$$

donde η_0 es la constante preexponencial, Q es la energía de activación para la deformación viscosa, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. Nótese que el término exponencial posee signo positivo, en lugar del signo negativo usual asociado a los datos de difusividad. Esto es debido sencillamente a la naturaleza de la definición de viscosidad, que disminuye en lugar de aumentar con la temperatura. La fluidez, que podría definirse como $1/\eta$, tendría, por definición, un signo negativo en el exponente, comparable al caso de la difusividad.

Una aplicación de la deformación viscosa es el **vidrio templado**. En la Figura 6.43 se muestra cómo el vidrio se homogeneíza en temperatura inicialmente por encima de la temperatura de transición vítrea, T_g, seguido de un temple superficial que forma una superficie rígida o «piel» a una temperatura inferior a T_g. Como el interior se halla todavía a una temperatura superior a T_g, las tensiones interiores de compresión se relajan casi totalmente, aunque en la «piel» superficial se halla

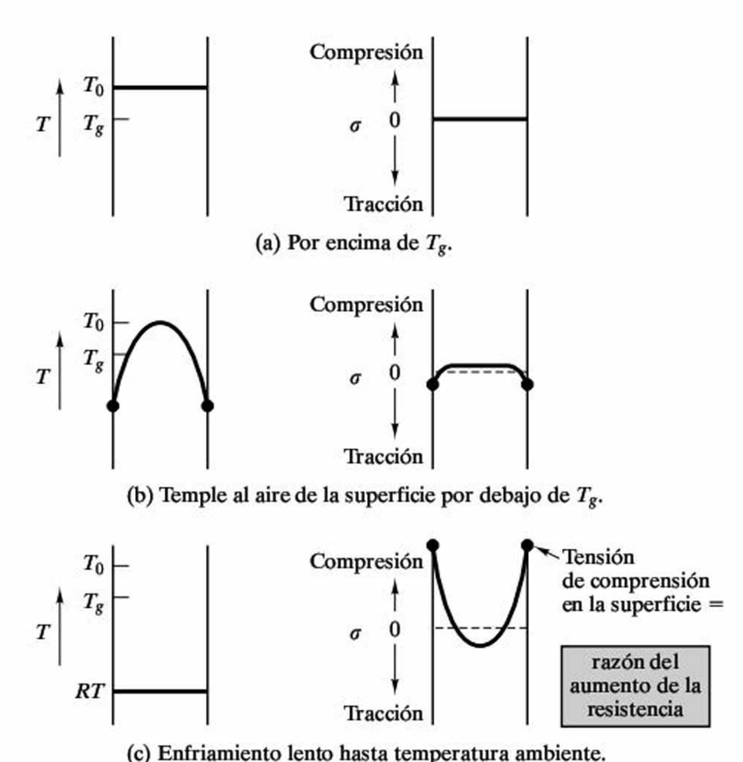


Figura 6.43. Perfiles de temperatura y de tensión durante la obtención de un vidrio templado. La alta resistencia a rotura de este producto se debe a las tensiones residuales de compresión que existen en la superficie del material.

presente una pequeña tensión de tracción. El enfriamiento lento hasta temperatura ambiente permite que el interior contraiga mucho más que la superficie, provocando una tensión residual neta de compresión en la superficie, compensada parcialmente por una menor tensión residual de tracción en el interior. Ésta es una situación ideal para un cerámico frágil. El material, que admite la existencia de defectos de Griffith en la superficie, deberá ser sometido a una carga de tracción significativa antes de que puede neutralizarse la carga residual de compresión. Para producir la fractura del material es preciso aplicar una carga adicional de tracción. La resistencia a rotura será la resistencia a rotura normal (sin templar) más la magnitud de la tensión residual en la superficie. Una técnica química (en vez de térmica) para alcanzar el mismo resultado consiste en cambiar por iones K^+, de gran tamaño, los iones Na^+, con un tamaño menor, existentes en la superficie de un vidrio de silicato que contenga sodio. La tensión de compresión de la red de silicato en la superficie da origen a un producto conocido como **vidrio reforzado químicamente**.

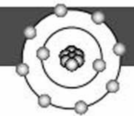
POLÍMEROS ORGÁNICOS

En el caso de los vidrios inorgánicos se ha representado la variación de viscosidad en función de la temperatura (Figura 6.42). Para los polímeros orgánicos, el *módulo elástico* suele representarse en función de la viscosidad. La Figura 6.44 muestra el brusco y complejo descenso del módulo elástico con la temperatura para un

termoplástico comercial típico con una cristalinidad aproximada del 50 por ciento. La magnitud del descenso está ilustrada por el uso de una escala logarítmica para el módulo elástico, lo que también resulta necesario para la viscosidad en la Figura 6.42.

La Figura 6.44 muestra cuatro zonas distintas. A baja temperatura (muy por debajo de T_g), se tiene un módulo elástico rígido, que se corresponde con el comportamiento mecánico de los metales y cerámicos. Sin embargo, la importante componente de enlace secundario en los polímeros provoca que el módulo de estos materiales sea apreciablemente menor que el de los metales o cerámicos, que están completamente constituidos por enlaces primarios (metálico, iónico y covalente). En la zona de la temperatura de transición vítrea (T_g), el módulo desciende bruscamente, y el comportamiento mecánico es *gomoso*. El polímero puede ser bastante deformado y retorna lentamente a su forma original cuando se retira la tensión aplicada. Justo por encima de T_g, se observa una meseta *elastomérica*. En esta zona puede producirse una gran cantidad de deformación con una rápida recuperación de la forma original al retirar la tensión. Estas dos últimas zonas (gomosa y elastomérica) extienden la comprensión de la deformación elástica. En el caso de metales y cerámicos, la deformación elástica implica una relativamente pequeña deformación, directamente proporcional a la tensión aplicada. En los polímeros, la extensa deformación no lineal puede recuperarse totalmente y es, por definición, elástica. Este concepto se retomará después al tratar de los elastómeros, polímeros con una zona elastomérica predominante en la curva. Volviendo a la Figura 6.44, se ve que, a medida que el material se acerca a la temperatura de fusión (T_m), el módulo vuelve a disminuir precipitadamente al entrar en la zona en la que es equiparable al líquido viscoso. (Debería destacarse que, en muchos casos, es más preciso definir una «temperatura de descomposición» más que una verdadera temperatura de fusión. A pesar de ello, el término *temperatura de fusión* se usa de forma general.)

Figura 6.44. Módulo elástico en función de la temperatura para un polímero termoplástico típico con una cristalinidad del 50 por ciento. Hay cuatro zonas distintas de comportamiento viscoelástico: (1) rígido, (2) gomoso, (3) elastomérico y (4) viscoso.



EL MUNDO MATERIAL

El comportamiento mecánico del vidrio de seguridad

Los materiales, incluso los empleados de forma rutinaria a nuestro alrededor, pueden ser analizados desde el punto de vista de la salud y la seguridad. Entre los ejemplos comunes se encuentran el vidrio de ventana en los edificios y automóviles. El vidrio de ventana se halla disponible en tres configuraciones básicas: recocido, laminado y templado. Como se indicó en este capítulo en relación al comportamiento viscoelástico del vidrio, el recocido es un tratamiento térmico que elimina las tensiones residuales del proceso de fabricación. En el Capítulo 12 se describe el proceso específico de conformado del vidrio. Los vidrios de ventana modernos están fabricados en su mayoría mediante el método de flotación para obtener planchas de vidrio, introducido por los hermanos Pilkington, Ltd., en Inglaterra en los años 50. El recocido elimina de manera efectiva las tensiones que aparecen durante el procesado y permite que la plancha de vidrio sea cortada, tallada, taladrada o biselada.

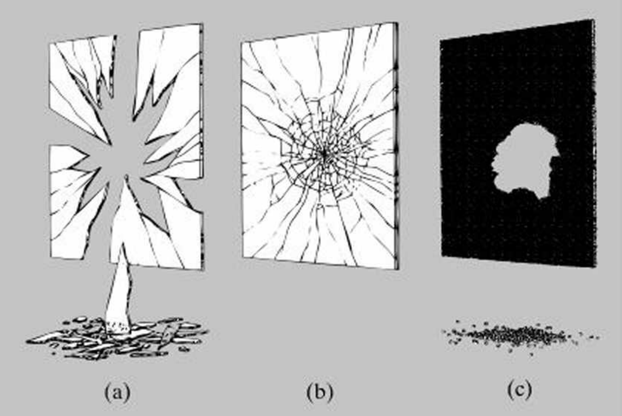
Desafortunadamente, el vidrio recocido sólo posee una resistencia moderada y es frágil. En consecuencia, los gradientes de temperatura, la fuerza del viento o las cargas de impacto pueden producir la rotura, que adquiere una forma característica, como se ve en la figura, fragmentándose en pedazos de gran tamaño, con aristas vivas y forma de puñal, que parten radialmente desde el punto de rotura.

El riesgo obvio de que se produzca una herida como consecuencia de la rotura de un vidrio recocido ha conducido a aumentar la legislación referente a la *seguridad del vidrio* en edificios y vehículos. Para esto sirven el vidrio laminado y el vidrio templado. El vidrio laminado consiste en dos piezas de vidrio recocido ordinario con una capa central de polímero [polivinil butiral (PVB)], situado entre ambas. Como se ve en la figura, el vidrio recocido puede agrietarse, pero los pedazos de vidrio quedan adheridos a la capa de PVB, con lo que se reduce el riesgo de lesiones.

En este capítulo se ha introducido el vidrio templado como una aplicación relativamente sofisticada de la naturaleza viscoelástica del material. Una ventaja directa del temple es que la resistencia de doblado del vidrio templado es hasta cinco veces mayor que la del vidrio recocido. Aún más importante es su aplicación desde el punto de vista de la seguridad, pues el vidrio templado rompe en pequeñas partículas con formas y aristas más romas, menos peligrosas. Esta forma de rotura, especialmente deseable, es el resultado del avance casi instantáneo y la bifurcación de las grietas iniciadas en el punto de rotura. La energía necesaria para que propague la rotura procede de la energía de deformación asociada a las tensiones residuales en el interior de la placa. Si la tensión en el plano medio supera un determinado valor umbral, se produce esa rotura característica con un tamaño de partícula muy fino con mayor incremento de la resistencia a tracción.



(Cortesía de Tamglass, Ltd.)



Aspecto de la rotura de los tres estados del vidrio utilizado en aplicaciones comerciales y de consumo: (a) recocido, (b) laminado y (c) templado. (De R. A. McMaster, D. M. Shetterly y A. G. Bueno, «Annealed and Tempered Glass», en *Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, Ceramics and Glasses, ASM International, Materials Park, OH, 1991.)

La Figura 6.44 representa un polímero termoplástico, lineal, con una cristalinidad en torno al 50 por ciento. En la Figura 6.45 puede verse que el comportamiento es intermedio entre el de un material totalmente amorfo y otro totalmente cristalino. La curva del polímero totalmente amorfo muestra la forma general presentada en la Figura 6.44. El polímero totalmente cristalino, por otro lado, es relativamente rígido hasta su temperatura de fusión, lo cual concuerda con el com-

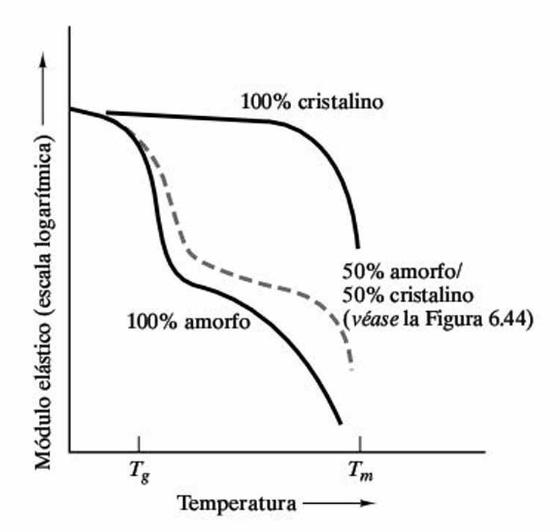


Figura 6.45. En comparación con el gráfico de la Figura 6.44, el comportamiento del termoplástico totalmente amorfo y totalmente cristalino se sitúa, respectivamente, por debajo y por encima del material con una cristalinidad del 50 por ciento. El material totalmente cristalino es similar a un metal o un cerámico, ya que se mantiene rígido hasta su temperatura de fusión.

Unidad monomérica

```
 H  H  CH3 H   H  H  CH3 H   H  H  CH3 H
 |  |  |   |   |  |  |   |   |  |  |   |
···–C–C=C—C–C–C–C—C–C–C=C—C–···
 |         |   |     |   |   |         |
 H         H   H     |   |   H  H      H
                     S   S
 H         H   H     |   |   H  H      H
 |         |   |     |   |   |  |      |
···–C–C=C—C–C–C–C—C–C–C=C—C–···
 |  |  |   |   |  |  |   |   |  |  |   |
 H  H  CH3 H   H  H  CH3 H   H  H  CH3 H
```

Figura 6.46. El entrecruzamiento produce una estructura de red por la formación de enlaces primarios entre moléculas lineales adyacentes. El ejemplo clásico que se muestra es la *vulcanización* del caucho. Los átomos de azufre forman enlaces primarios con las moléculas adyacentes de poliisopreno, lo cual es posible porque la cadena de la molécula de poliisopreno contiene aún dobles enlaces tras la polimerización. [Debe destacarse que los átomos de azufre pueden unirse entre sí para formar una cadena molecular. Algunas veces el entrecruzamiento tiene lugar mediante la unión de una cadena de $n > 1$ átomos de azufre, $(S)_n$.]

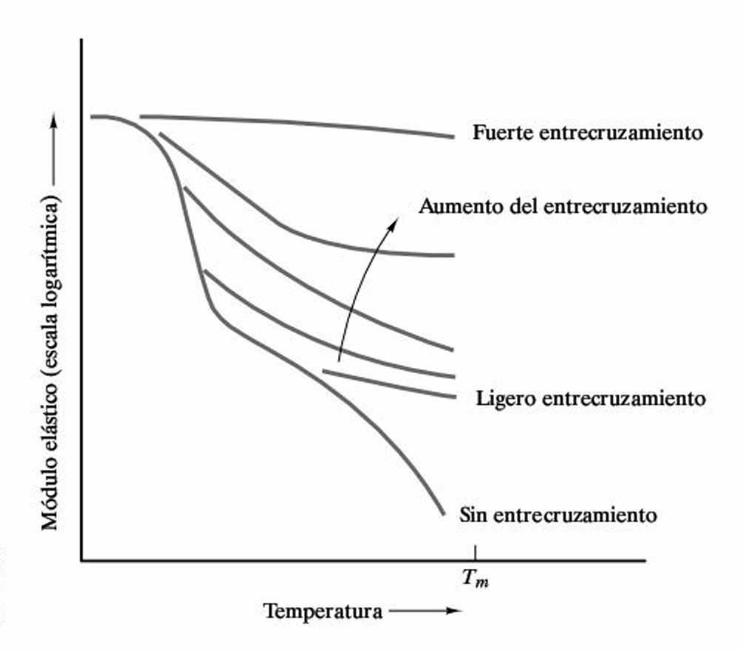


Figura 6.47. Al aumentar el grado de entrecruzamiento de un polímero termoplástico, aumenta la rigidez del material.

portamiento de los metales y cerámicos cristalinos. Otra característica que puede afectar al comportamiento mecánico de los polímeros es el **entrecruzamiento** de moléculas lineales adyacentes para obtener una estructura más rígida (Figura 6.46). La Figura 6.47 muestra cómo el aumento del entrecruzamiento produce un efecto comparable al de aumentar la cristalinidad. Esta similitud se debe al aumento de rigidez de la estructura reticulada, que normalmente es no cristalina.

ELASTÓMEROS

La Figura 6.45 muestra que un polímero lineal típico presenta una zona de deformación elastomérica. Para los polímeros denominados **elastómeros**, la meseta elastomérica es bastante pronunciada, y establece el comportamiento normal a temperatura ambiente de estos materiales. (Para ellos, la temperatura de transición vítrea está por debajo de la ambiente.) La Figura 6.48 muestra para un elastómero la representación logarítmica del módulo frente a la temperatura. Este subgrupo de polímeros termoplásticos incluye los cauchos naturales y sintéticos, como el poliisopreno. Estos materiales son un ejemplo prototípico del desenrollamiento de un polímero lineal (Figura 6.49). En la práctica no se alcanza el desenmarañamiento completo de la molécula, pero sí se producen grandes deformaciones elásticas.

La Figura 6.50 presenta una curva tensión-deformación para la deformación elástica de un elastómero. Esta curva supone un fuerte contraste con la curva tensión-deformación de un metal común (Figuras 6.3 y 6.4). En este caso, el módulo elástico era constante en toda la zona elástica. (La tensión era directamente proporcional a la deformación.) En la Figura 6.50 el módulo (pendiente de la curva tensión-deformación) aumenta al hacerlo la deformación. Para pequeñas deformaciones (hasta un 15 por ciento), el módulo es bajo, lo que se corresponde con las bajas fuerzas que hay que aplicar para superar los enlaces secundarios e ir desenrollando las moléculas. Para altas deformaciones, el módulo aumenta bruscamente, indicando la mayor fuerza necesaria para extender los enlaces primarios a lo largo del esqueleto de la cadena. En ambas zonas, sin embargo, hay una componente significativa de enlace secundario involucrado en el mecanismo de deformación, y los módulos son mucho menores que los de los metales y cerámicos comunes. Los valores tabulados de los módulos de los elastómeros son generalmente para la zona de baja deformación, en la que suelen utilizarse los materiales. Finalmente, es importante destacar que se está hablando de deformación elástica o temporal.

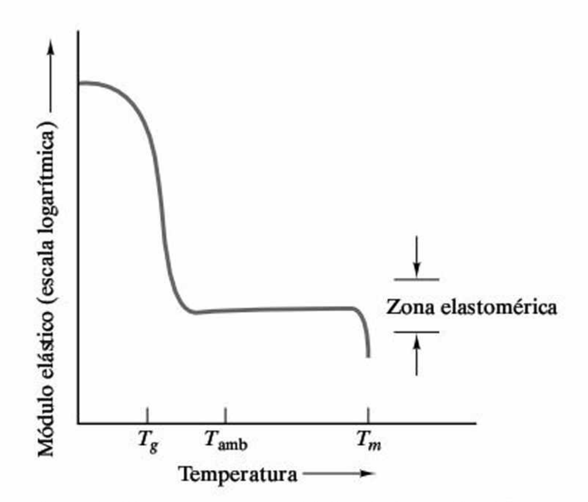


Figura 6.48. La curva de módulo elástico en función de la temperatura para un elastómero presenta una pronunciada zona elastomérica.

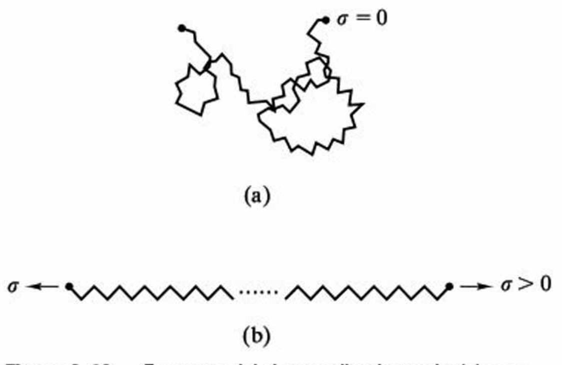


Figura 6.49. Esquema del desenrollamiento de (a) una molécula lineal inicialmente arrollada bajo (b) el efecto de una tensión exterior. Esta ilustración indica el mecanismo a escala molecular para el comportamiento tensión-deformación de un elastómero, como se ve en la Figura 6.50.

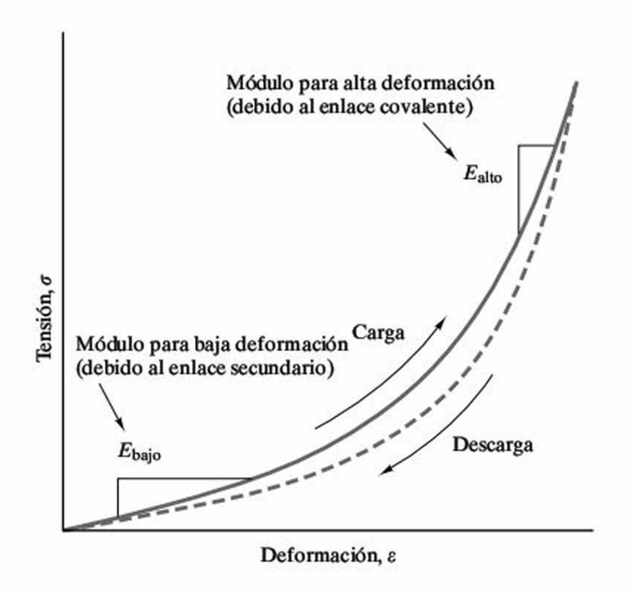


Figura 6.50. La curva tensión-deformación para un elastómero es un ejemplo de elasticidad no lineal. La zona del módulo elástico inicial (es decir, de baja pendiente) corresponde al desenmarañamiento de las moléculas (superándose los débiles enlaces secundarios), como se muestra en la Figura 6.49. La región de módulo elevado corresponde al alargamiento de las cadenas extendidas (alargando enlaces primarios, covalentes), como se ve en la citada figura. La deformación elastomérica presenta histéresis, esto es, no coinciden las curvas en carga y descarga.

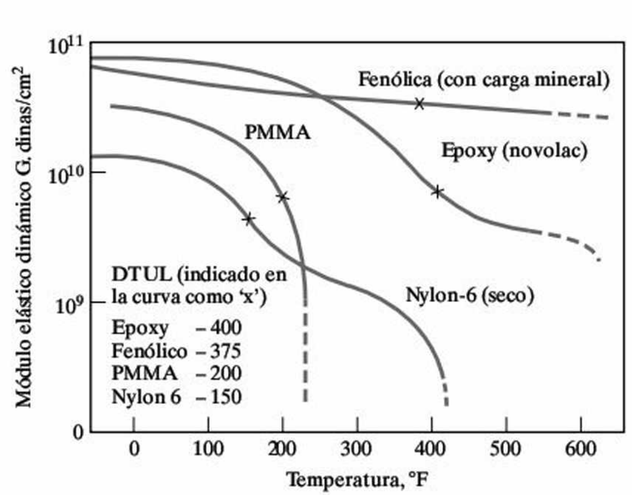


Figura 6.51. Variación del módulo elástico con la temperatura para distintos polímeros comunes. El módulo elástico dinámico en este caso se midió en un péndulo de torsión (un modo de cizalladura). El DTUL es la temperatura de deflexión bajo carga, siendo la carga de 264 psi. Este parámetro a menudo está relacionado con la temperatura de transición vítrea. (De *Modern Plastics Encyclopedia, 1981-1982,* Vol. 58, No. 10A, McGraw-Hill Book Company, New York, Octubre 1981.)

Las moléculas de un polímero elastómero desenrolladas recuperan su longitud inicial al retirar la carga. Sin embargo, como indica la línea discontinua de la Figura 6.50, la vuelta al enrollamiento de las moléculas (durante la descarga) sigue un camino ligeramente distinto en la curva tensión-deformación al del desenrollamiento (durante la carga). Las curvas diferentes en carga y descarga definen la **histéresis**.

La Figura 6.51 muestra la variación del módulo elástico con la temperatura para distintos polímeros comerciales. Estos datos pueden compararse con las curvas generales de las Figuras 6.45 y 6.47. La temperatura de deflexión bajo carga, que se ilustra en la Figura 6.51, corresponde a la temperatura de transición vítrea.

EJEMPLO 6.13

Un vidrio sódico-cálcico utilizado para fabricar bulbos de lámparas posee un punto de recocido de 514 °C y un punto de ablandamiento de 696 °C. Calcúlese el intervalo de trabajo y el intervalo de fusión para este vidrio.

SOLUCIÓN

Se trata de una aplicación de la Ecuación 6.20:

$$\eta = \eta_0 e^{+Q/RT}.$$

Obteniéndose:

$$\text{punto de recocido} = 514 + 273 = 787 \text{ K para } \eta = 10^{13.4} \text{ poises}$$

y

$$\text{punto de ablandamiento} = 696 + 273 = 969 \text{ K para } \eta = 10^{7.6} \text{ poises},$$

$$10^{13.4} \text{ poises} = \eta_0 e^{+Q/[8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})](787 \text{ K})},$$

$$10^{7.6} \text{ poises} = \eta_0 e^{+Q/[8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K})](969 \text{ K})},$$

y

$$\frac{10^{13.4}}{10^{7.6}} = e^{+Q/[8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K})](1/787 - 1/969)K^{-1}},$$

o

$$Q = 465 \text{ kJ/mol}$$

y

$$\eta_0 = (10^{13.4} \text{ P})e^{-(465 \times 10^3 \text{ J/mol})/[8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K})](787 \text{ K})} = 3.31 \times 10^{-18} \text{ P}.$$

El intervalo de trabajo está limitado por $\eta = 10^4$ poises y $\eta = 10^8$ poises. En general,

$$T = \frac{Q}{R \ln(\eta/\eta_0)}.$$

Para $\eta = 10^4$ poises,

$$T = \frac{465 \times 10^3 \text{ J/mol}}{[8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K})] \ln(10^4/[3.31 \times 10^{-18}])} = 1130 \text{ K} = 858\,^\circ\text{C}.$$

Para $\eta = 10^8$ poises,

$$T = \frac{465 \times 10^3 \text{ J/mol}}{[8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K})] \ln(10^8/[3.31 \times 10^{-18}])} = 953 \text{ K} = 680\,^\circ\text{C}.$$

Por tanto,

$$\text{intervalo de trabajo} = 680 \text{ a } 858\,^\circ\text{C}.$$

En el caso del intervalo de fusión, η varía entre 50 y 500 poises. Para $\eta = 50$ poises,

$$T = \frac{465 \times 10^3 \text{ J/mol}}{[8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K})] \ln(50/[3.31 \times 10^{-18}])} = 1266 \text{ K} = 993\,^\circ\text{C}.$$

Para $\eta = 500$ poises,

$$T = \frac{465 \times 10^3 \text{ J/mol}}{[8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K})] \ln(500/[3.31 \times 10^{-18}])} = 1204 \text{ K} = 931\,^\circ\text{C}.$$

En consecuencia,

$$\text{intervalo de fusión} = 931 \text{ a } 993\,^\circ\text{C}.$$

PROBLEMA 6.13

En el Ejemplo 6.13 se caracterizaron distintos intervalos de viscosidad para un vidrio sódico-cálcico. Para este material, calcúlese el intervalo de recocido (*véase* la Figura 6.42).

RESUMEN

El amplio uso de los metales como elementos estructurales hace que se deba prestar atención a sus propiedades mecánicas. El ensayo de tracción proporciona los datos más básicos para el diseño, entre los que se incluyen el módulo elástico, el límite elástico, la resistencia a tracción, la ductilidad y la tenacidad. Dos propiedades elásticas estrechamente relacionadas con estas últimas son el coeficiente de Poisson y el módulo de cizalladura. El mecanismo fundamental de deformación elástica es el alargamiento de los enlaces atómicos. Las dislocaciones desempeñan un papel fundamental en la deformación plástica de los materiales cristalinos. Facilitan el desplazamiento de los átomos por deslizamiento en planos de alta densidad atómica a lo largo de direcciones de alta densidad atómica. Sin deslizamiento de dislocaciones se requeriría una tensión muy elevada para deformar permanentemente esos materiales. Muchas de las propiedades mecánicas que se tratan en este capítulo se explican en términos del mecanismo micromecánico de deslizamiento de dislocaciones. El ensayo de dureza es una sencilla alternativa al ensayo de tracción que proporciona una indicación de la resistencia de la aleación. El ensayo de fluencia demuestra que, por encima de una temperatura aproximadamente igual a la mitad de la temperatura absoluta de fusión, un material adquiere movilidad atómica suficiente para deformarse plásticamente bajo tensiones inferiores al límite elástico a temperatura ambiente.

Algunas propiedades mecánicas desempeñan un papel importante en las aplicaciones estructurales y el procesado de los cerámicos y vidrios. Tanto los cerámicos como los vidrios se caracterizan por su fractura frágil, aunque normalmente poseen una resistencia a compresión significativamente mayor que la resistencia a tracción. La fluencia es determinante en la aplicación de los cerámicos a altas temperaturas de servicio. Los mecanismos difusionales se combinan con el deslizamiento de los bordes de grano para favorecer la posibilidad de deformar el material. Por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g), los vidrios se deforman según un mecanismo elástico. Por encima de T_g se deforman mediante un mecanismo de flujo viscoso. La variación exponencial de la viscosidad con la temperatura proporciona una guía para el procesado de los productos de vidrio y permite el desarrollo de vidrios templados resistentes a la fractura.

La mayoría de las propiedades mecánicas de los polímeros se corresponden con las indicadas para metales y cerámicos. La extensa utilización de los polímeros en diseño implica procesos de doblado y cargas de impacto, lo que requiere centrar la atención en el módulo de flexión y en el módulo dinámico, respectivamente. La relajación de tensiones es análoga a la fluencia. Debido a las bajas temperaturas de fusión de los polímeros, estos fenómenos pueden observarse a temperatura ambiente e inferiores. Como la fluencia, la relajación de tensiones es un proceso de tipo Arrhenius. Como en el caso de los vidrios, la deformación viscoelástica es importante en polímeros. Hay cuatro zonas diferentes de deformación viscoelástica en los polímeros: (1) rígida (por debajo de la temperatura de transición vítrea T_g), (2) gomosa (cerca de T_g), (3) elastomérica (por encima de T_g) y (4) viscosa (cerca de la temperatura de fusión T_m). En el caso de los polímeros termoestables típicos, el comportamiento rígido se mantiene casi hasta la temperatura de fusión (o descomposición). Los polímeros con una pronunciada zona elastomérica se denominan elastómeros. Entre los ejemplos, están los cauchos naturales y sintéticos. Estos materiales exhiben una sustancial elasticidad no lineal.

TÉRMINOS CLAVE

coeficiente de Poisson
curva de fluencia
deformación de cizalladura
deformación en frío
deformación elástica
deformación ingenieril
deformación plástica
deformación viscoelástica
deformación viscosa
ductilidad
dureza Rockwell
elastómero
endurecimiento por deformación
endurecimiento por solución sólida
entrecruzamiento
exponente de endurecimiento por deformación
fluencia
histéresis
índice de dureza Brinell
intervalo de trabajo
intervalo de fusión
ley de Hooke
límite elástico
límite inferior de cedencia
límite superior de cedencia
longitud calibrada
mecánica de fractura
metal precioso
modelo de grieta de Griffith
módulo de cizalladura
módulo elástico
módulo elástico dinámico
módulo de flexión
módulo de rotura
módulo de Young
punto de cedencia
punto de ablandamiento
punto de recocido
relajación de tensiones
resistencia a flexión
resistencia a tracción
resistencia específica
rotura frágil
sistema de deslizamiento
temperatura de ablandamiento
temperatura de transición vítrea
tenacidad
tensión crítica efectiva de cizalladura
tensión de cizalladura
tensión efectiva de cizalladura
tensión ingenieril
tensión residual
tiempo de relajación
trepado de dislocaciones
vidrio reforzado químicamente
vidrio templado
viscosidad

REFERENCIAS

Ashby, M. F., y **D. R. H. Jones,** *Engineering Materials: An Introduction to Their Properties and Applications*, 2nd ed., Butterworld-Heinemann, Boston, MA 1996.

ASM Handbook. Vols. 1 (*Properties and Selection: Irons, Steels and High-Performance Alloys*) y 2 (*Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Metals*), ASM International, Materials Park, Ohio, 1990 y 1991.

Chiang, Y., D. P. Birnie III y **W. D. Kingery,** *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1997.

Courtney, T. H., *Mechanical Behavior of Materials*, 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, NY, 2000.

Davis, J. R., Ed., *Metals Handbook*, Desk Ed., 2nd ed., ASM International, Materials Park, OH, 1985. Resumen en un volumen de las extensas series de *Metals Handbook*.

Engineering Materials Handbook, Desk Edition, ASM International, Materials Park, OH, 1995.

Hull, D., y **D. J. Bacon,** *Introduction to Dislocations*, 4th ed., Butterworth-Heinemann, Boston, MA, 2001.

PROBLEMAS

Sección 6.1 • Tensión frente a deformación

6.1. Las tres parejas siguientes de datos σ-ε corresponden a una aleación de titanio para aplicaciones aeroespaciales: $\varepsilon = 0.002778$ (para $\sigma = 300$ MPa), 0.005556 (600 MPa), 0.009897 (900 MPa). Calcúlese el valor de E correspondiente a esta aleación.

6.2. Si el coeficiente de Poisson de la aleación del Problema 6.1 es 0.35, calcúlese **(a)** el módulo de cizalladura y **(b)** la tensión de cizalladura τ necesaria para producir una distorsión angular, α, de 0.2865°.

6.3. En la Sección 6.1 se apuntó que la resistencia teórica (es decir, la resistencia crítica a cizalladura) de un material es aproximadamente $0.1G$. **(a)** Empléese el resultado del Problema 6.2a para estimar la resistencia crítica a cizalladura de la aleación de titanio en cuestión. **(b)** Coméntese el valor relativo del resultado en (a) con el límite elástico aparente obtenido con los datos del Problema 6.1.

6.4. Considérese el acero al carbono 1040 recogido en la Tabla 6.2. **(a)** Una barra de 20 mm de diámetro de esta aleación se emplea como pieza estructural en un diseño de ingeniería. La longitud de la barra cuando no está sometida

a tensiones es exactamente de 1 m. La carga estructural sobre la barra es de 9×10^4 N de tracción. ¿Cuál será la longitud de la barra bajo tensión? **(b)** Un ingeniero de diseño está considerando la posibilidad de realizar un cambio que aumentaría la carga de tracción sobre esta pieza. ¿Cuál es la máxima carga de tracción admisible que no produciría deformación plástica en la barra? Proporciónese la respuesta en newtons (N) y en libras fuerza.

6.5. El tratamiento térmico de la aleación del Problema 6.4 no afecta de forma significativa a su módulo elástico, pero modifica su resistencia y su ductilidad. En un tratamiento térmico particular, los datos de las propiedades mecánicas correspondientes son

$$R_{p0.2} = 1100 \text{ MPa (159 ksi)},$$

$$R_m = 1380 \text{ MPa (200 ksi)}$$

y

$$\text{Alargamiento porcentual a rotura} = 12.$$

Considerando, de nuevo, una barra de 20 mm de diámetro y 1 m de longitud de dicha aleación, ¿cuál es la máxima carga de tracción admisible sin que se produzca deformación plástica en la barra?

6.6. Repítase el Problema 6.4 para la aleación de aluminio 2024-T81 que se ilustra en la Figura 6.3 y en el Ejemplo 6.1.

6.7. Durante el movimiento normal, la carga que se ejerce sobre la articulación de la cadera es igual a 2.5 veces el peso del cuerpo. **(a)** Calcúlese la tensión correspondiente (en MPa) en un implante artificial de cadera con un área transversal de 5.64 cm^2 en un paciente con un peso de 67.5 kg. **(b)** Calcúlese la deformación correspondiente si el implante es de Ti-6Al-4V, que tiene un módulo elástico de 124 GPa.

6.8. Repítase el Problema 6.7 para el caso de un atleta que es sometido a un implante de cadera. Se emplea la misma aleación pero, debido a que el atleta pesa 90 kg, se requiere un implante más grande (con un área transversal de 6.90 cm^2). Además, considérese la situación en la cual el atleta realiza su máximo esfuerzo, ejerciendo una carga sobre la cadera de cinco veces el peso de su cuerpo.

6.9. Supóngase que se debe seleccionar un material para un depósito esférico a presión que ha de ser empleado para una aplicación aeroespacial. La tensión en las paredes del depósito es

$$\sigma = \frac{pr}{2t},$$

donde p es la presión interna, r es el radio exterior de la esfera y t es el espesor de la pared. La masa del depósito es

$$m = 4\pi r^2 t\rho,$$

donde ρ es la densidad del material. La tensión de operación del depósito será siempre

$$\sigma \leqslant \frac{R_{p0.2}}{S},$$

donde S es un factor de seguridad. **(a)** Muéstrese que la masa mínima del depósito a presión será

$$m = 2S\pi pr^3 \frac{\rho}{R_{p0.2}}.$$

(b) Dada la Tabla 6.2 y los siguientes datos, selecciónese la aleación con la que se obtendría el depósito más ligero.

Aleación	**ρ (g/cm^3)**	**Coste[a] ($/kg)**
Acero al carbono 1040	7.80	0.63
Acero inoxidable 304	7.80	3.70
Aluminio 3003-H14	2.73	3.00
Ti-5Al-2.5Sn	4.46	15.00

[a] Aproximado en dólares U.S.

(c) Dada la Tabla 6.2 y los datos de la tabla anterior, selecciónese la aleación con la que se obtendría el depósito de menor coste.

6.10. Confecciónese una tabla comparando la resistencia a tracción por unidad de densidad de las aleaciones de aluminio de la Tabla 6.1 con el acero 1040 de la misma tabla. Tómese la densidad del acero 1040, y de las aleaciones 2048 y 3003, igual a 7.85, 2.91 y 2.75 g/cm^3, respectivamente.

6.11. Complétese el Problema 6.10 añadiendo las aleaciones de magnesio y la aleación de titanio de la Tabla 6.1 en la comparación de los valores de resistencia por unidad de densidad. (Tómese la densidad de las aleaciones AM100A y AZ31B, y de la aleación de titanio, igual a 1.84, 1.83 y 4.49 g/cm^3, respectivamente.)

6.12. **(a)** Selecciónese la aleación del diseño del depósito a presión del Problema 6.9 con el máximo valor de resistencia por unidad de densidad. (Considérese el Problema 6.10 para un análisis de esta cantidad.) **(b)** Selecciónese la aleación del Problema 6.9 con el máximo valor de (resistencia por unidad de densidad)/unidad de coste.

• **6.13.** Al analizar las tensiones residuales mediante difracción de rayos X, se emplea la siguiente constante de tensiones, K_1:

$$K_1 = \frac{E \operatorname{cotg} \theta}{2(1 + \nu) \operatorname{sen}^2 \psi}$$

donde E y ν son las constantes elásticas definidas en este capítulo, θ es el ángulo de Bragg (*véase* la Sección 3.7) y ψ es el ángulo de inclinación de la muestra durante el experimento de difracción de rayos X (generalmente $\psi = 45°$). Para maximizar la precisión del experimento, es preferible emplear un ángulo de Bragg, θ, lo mayor posible. Sin embargo la configuración del equipo (Figura 3.40) impide que el valor de θ sea superior a $80°$. **(a)** Calcúlese el máximo valor de θ para un acero al carbono empleando la radiación K_α del Cr ($\lambda = 0.2291$ nm). (Nótese que el acero 1040 es casi hierro puro, que es un metal bcc, y que las reglas de reflexión correspondientes a un metal bcc se dan en la Tabla 3.4.) **(b)** Calcúlese el valor de la constante de tensiones para el acero 1040.

• **6.14.** Repítase el Problema 6.13 para el aluminio 2048, que puede aproximarse por aluminio puro en los cálculos de difracción. (Téngase en cuenta que el Al es un metal fcc y que las reglas de reflexión para este tipo de materiales se dan en la Tabla 3.4.)

6.15. **(a)** En un ensayo de obtención del módulo de rotura de un ladrillo refractario de MgO, se han obtenido los siguientes datos (referidos a la Ecuación 6.10 y a la Figura 6.14):

$$F = 7.0 \times 10^4 \text{ N},$$

$$L = 178 \text{ mm},$$

$$b = 114 \text{ mm}$$

y

$$h = 76 \text{ mm}.$$

Calcúlese el módulo de rotura. **(b)** Supóngase que se proporciona un refractario de MgO similar, con la misma resistencia y las mismas dimensiones salvo la altura, h, que es sólo de 64 mm. ¿Cuál sería la fuerza (F) necesaria para romper este refractario?

6.16. Una barra monocristalina de Al_2O_3 (de 6 mm de diámetro × 50 mm de longitud) se utiliza para aplicar cargas a pequeñas muestras en un dilatómetro de alta precisión (un dispositivo para medida de longitudes). Si el cristal está sometido a una carga de compresión axial de 25 kN, calcúlense las dimensiones resultantes de la barra.

6.17. Una fibra de vidrio (de 100 μm de diámetro) estirada en frío rompe bajo una carga de tracción de 40 N. Una fibra similar, tras un manejo posterior, rompe bajo una carga de tracción de 0.15 N. Suponiendo que la primera fibra estaba libre de defectos y que la segunda fibra rompió debido a la existencia de una entalla superficial de dimensiones atómicas, calcúlese la longitud de dicha grieta superficial.

6.18. Un programa de ensayos no destructivos puede asegurar que una determinada fibra de vidrio de 80 μm de diámetro no presenta grietas superficiales con una longitud mayor de 5 μm. Si la resistencia teórica de la fibra es de 5 GPa, ¿qué podría decirse acerca de la resistencia a rotura esperada para esta fibra?

6.19. En un ensayo de flexión de un poliéster que se utilizará en el parachoques de un automóvil, se han obtenido los siguientes datos:

Geometría de la pieza de ensayo: 6 mm × 15 mm × 50 mm,

$$\text{Distancia entre apoyos} = L = 60 \text{ mm}$$

y

$$\text{Pendiente inicial de la curva carga-deflexión} = \\ = 538 \times 10^3 \text{ N/m}.$$

Calcúlese el módulo de flexión de este polímero de ingeniería.

6.20. En un ensayo de flexión de un poliéster que se utilizará en la fabricación de un horno, se han obtenido los siguientes datos:

Geometría de la pieza de ensayo: 10 mm × 30 mm × 100 mm,

$$\text{Distancia entre apoyos} = L = 50 \text{ mm}$$

y

$$\text{Carga de rotura} = 6000 \text{ N}.$$

Calcúlese la resistencia a flexión de este polímero de ingeniería.

6.21. La Figura 6.17 muestra el efecto de la humedad en el comportamiento tensión-deformación de un nylon 66. Además, puede verse la distinción entre el comportamiento a tracción y compresión. Aproximando los datos entre 0 y 20 MPa por una línea recta, calcúlese **(a)** el módulo elástico inicial a tracción y **(b)** el módulo elástico inicial a compresión, para el nylon 66 con una humedad relativa del 60 por ciento.

6.22. Un disco de acetato de 5 mm de espesor y 25 mm de diámetro se emplea como tapa de protección en un dispositivo mecánico de carga. Si se aplica sobre el disco una carga de 20 kN, calcúlense las dimensiones resultantes.

Sección 6.2 • Deformación elástica

6.23. El máximo módulo elástico de un monocristal de cobre es de 195 MPa. ¿Qué tensión de tracción se requerirá a lo largo de la dirección cristalográfica correspondiente para incrementar la distancia de separación interatómica un 0.05 por ciento?

6.24. Repítase el Problema 6.23 para la dirección cristalográfica correspondiente al mínimo módulo elástico del cobre, que es igual a 70 GPa.

6.25. En el Ejemplo 2.13 se dio una expresión para la energía de enlace de Van der Waals en función de la distancia interatómica. Dedúzcase una expresión para la pendiente de la curva de fuerza a la distancia de enlace de equilibrio, a_0. (Según se vio en la Figura 6.18, esa pendiente está relacionada con el módulo elástico del argón sólido, que existe a temperaturas criogénicas.)

6.26. Empleando el resultado del Problema 6.25 y los datos del Ejemplo 2.13, calcúlese el valor de la pendiente de la curva de fuerza a la distancia de enlace de equilibrio, a_0, para el argón sólido. (Téngase en cuenta que las unidades serán N/m en lugar de MPa, ya que se está trabajando con la pendiente de la curva fuerza-alargamiento, y no con la curva tensión-deformación.)

Sección 6.3 • Deformación plástica

6.27. Un grano cristalino de aluminio en una chapa metálica está orientado de forma que la carga de tracción se aplica a lo largo de la dirección cristalina [111]. Si la tensión aplicada es de 0.5 MPa (72.5 psi), ¿cuál será la tensión efectiva de cizalladura, τ, a lo largo de la dirección [101] dentro del plano $(11\bar{1})$? (Revísense los comentarios del Problema 3.35.)

6.28. En el Problema 6.27, ¿qué tensión de tracción se requiere para producir una tensión crítica efectiva de cizalladura, τ_c, de 0.242 MPa?

6.29. Un grano cristalino de hierro en una chapa metálica está orientado de forma que la carga de tracción se aplica a lo largo de la dirección cristalina [110]. Si la tensión aplicada es de 50 MPa (7.25×10^3 psi), ¿cuál será la tensión efectiva de cizalladura, τ, a lo largo de la dirección $[11\bar{1}]$ dentro del plano (101)? (Revísense los comentarios del Problema 3.35.)

6.30. En el Problema 6.29, ¿qué tensión de tracción se requiere para producir una tensión crítica efectiva de cizalladura, τ_c, de 31.1 MPa?

•6.31. Considérense los sistemas de deslizamiento para el aluminio que se muestran en la Figura 6.24. Si se aplica una tensión de tracción en la dirección [111], ¿qué sistema(s) de deslizamiento tiene(n) mayor posibilidad de actuar?

6.32. En la Figura 6.24 se da una lista de los sistemas de deslizamiento para un metal fcc y hcp. En cada caso, esa lista representa todas las combinaciones de planos compactos y direcciones compactas (contenidas en los planos compactos). Realícese una lista similar para los 12 sistemas de deslizamiento de la estructura bcc (*véase* la Tabla 6.9). (Algunas sugerencias importantes: sería útil verificar en primer lugar la lista para los metales fcc. Nótese que cada sistema de deslizamiento involucra un plano $(h_1k_1l_1)$ y una dirección $[h_2k_2l_2]$, cuyos índices dan un producto escalar igual a cero (es decir $h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2 = 0$). Además, no están enumerados todos los miembros de la familia $\{hkl\}$. Debido a que una tensión implica la aplicación de una fuerza simultáneamente en dos direcciones antiparalelas, sólo es necesario enumerar los planos no paralelos. De forma similar, las direcciones cristalinas antiparalelas son redundantes. Quizá sea preciso revisar los Problemas 3.35 a 3.37.)

6.33. Dibújense las posiciones atómicas y las orientaciones del vector de Burgers en el plano de deslizamiento de un metal bcc. (Obsérvese el área sombreada de la Tabla 6.9.)

6.34. Dibújense las posiciones atómicas y las orientaciones del vector de Burgers en el plano de deslizamiento de un metal fcc. (Obsérvese el área sombreada de la Tabla 6.9.)

6.35. Dibújense las posiciones atómicas y las orientaciones del vector de Burgers en el plano de deslizamiento de un metal hcp. (Obsérvese el área sombreada de la Tabla 6.9.)

6.36. En algunos metales bcc, actúa un sistema de deslizamiento alternativo, denominado $\{211\}\langle\bar{1}11\rangle$. Este sistema posee el mismo vector de Burgers pero un plano de deslizamiento de menor densidad atómica, en comparación con el sistema de deslizamiento de la Tabla 6.9. Represéntese la geometría de la celda unidad para este sistema de deslizamiento alternativo de la misma forma en que se hizo en la Tabla 6.9.

6.37. Identifíquense los 12 sistemas de deslizamiento individuales para el sistema alternativo dado en el Problema 6.36 para los metales bcc. (Recuérdense los comentarios del Problema 6.32.)

• **6.38.** Represéntense las posiciones atómicas y la orientación del vector de Burgers en un plano de deslizamiento (211) de un metal bcc. (Ténganse en cuenta los Problemas 6.36 y 6.37.)

Sección 6.4 • Dureza

6.39. Se recibe una aleación desconocida con una medida de dureza Brinell de 100 HBW. Sin más información que los datos de la Figura 6.28a, estímese la resistencia a tracción de la aleación. (Exprésese la respuesta en la forma $x \pm y$.)

6.40. Muéstrese que los datos de la Figura 6.28b son congruentes con el gráfico de la Figura 6.28a.

6.41. Se va a emplear una fundición dúctil (64-45-12, en estado de recocido) en un depósito a presión esférico. La aleación específicamente obtenida para el depósito tiene un valor de dureza Brinell de 200. Las especificaciones de diseño del depósito incluyen un radio exterior de la esfera de 0.30 m, un espesor de pared de 20 mm, y un factor de seguridad de 2. Empleando la información proporcionada por la Figura 6.28 y el Problema 6.9, calcúlese la máxima presión de operación, p, para este depósito.

6.42. Repítase el Problema 6.41 para otra fundición dúctil (grado 120-90-02, temple en aceite) con un valor de dureza Brinell de 280.

6.43. Las expresiones sencillas para los valores de dureza Rockwell proporcionadas por la Tabla 6.10 incorporan la indentación, t, expresada en mm. Un acero determinado con un valor de 235 HBW se ensaya, además, con un durómetro Rockwell. Empleando una bola de acero de 1/16 pulgadas de diámetro y una carga de 100 kg, la indentación t es igual a 0.062 mm. ¿Cuál es el valor de la dureza Rockwell?

6.44. Se lleva a cabo un ensayo adicional de dureza Rockwell para el acero considerado en el Problema 6.43. Empleando un cono de diamante bajo una carga de 150 kg, se determina una indentación t de 0.157 mm. ¿Cuál es el valor alternativo de dureza Rockwell resultante?

6.45. Se pide realizar una medida no destructiva del límite elástico y de la resistencia a tracción de una pieza estructural de fundición 65-45-12 en estado de recocido. Afortunadamente, una pequeña indentación para la medida de la dureza no afectará a su futura utilización, lo que se corresponde con la definición de ensayo *no destructivo*. Una bola de carburo de wolframio de 10 mm de diámetro bajo una carga de 3000 kg deja una huella de 4.26 mm de diámetro. ¿Cuál es el valor del límite elástico y la resistencia a la tracción?

6.46. Al igual que en el Problema 6.45, calcúlese el límite elástico y la resistencia a tracción en el caso de que se obtenga una huella de 4.48 mm de diámetro en condiciones idénticas.

6.47. El material para implantes ortopédicos, Ti-6Al-4V, presentado en el Problema 6.7 presenta una huella de 3.27 mm de diámetro cuando se aplica sobre su superficie una carga de 3000 kg a través de una esfera de carburo de wolframio de 10 mm de diámetro. ¿Cuál es el valor de dureza Brinell que corresponde a esta aleación?

6.48. En la Sección 6.4 se vio que existía, en el caso de aleaciones metálicas, una correlación entre dureza y resistencia a tracción. Represéntese la dureza en función de la resistencia a tracción para los datos de la Tabla 6.12, y coméntese si existe una tendencia similar para los polímeros termoplásticos. (Puede compararse esta representación con la de la Figura 6.28a.)

Sección 6.5 • Fluencia y relajación de tensiones

6.49. Se evalúa una aleación para un posible fallo por fluencia en un experimento de laboratorio de corta duración. Se obtiene una velocidad de fluencia ($\dot{\varepsilon}$) de un 1 por ciento por hora a 800 °C y 5.5×10^{-2} por ciento por hora a 700 °C. **(a)** Calcúlese la energía de activación para la fluencia en este intervalo de temperatura. **(b)** Estímese la velocidad de fluencia que cabe esperar a una temperatura de servicio de 500 °C. **(c)** ¿Qué importante hipótesis sostiene la validez de la respuesta dada en el apartado (b)?

6.50. El inverso del tiempo de reacción (t_R^{-1}) puede tomarse, de forma aproximada, como una velocidad y, consecuentemente, puede estimarse mediante una ecuación de Arrhenius (Ecuación 6.16). Esto mismo es cierto en el caso del tiempo hasta rotura por fluencia, tal y como se define en la Figura 6.35. Si el tiempo hasta rotura para una determinada superaleación es 2000 h a 650 °C y 50 h a 700 °C, calcúlese la energía de activación para el mecanismo de fluencia.

6.51. Estímese el tiempo hasta rotura a 750 °C para la superaleación del Problema 6.50.

• **6.52.** La Figura 6.33 muestra la dependencia de la fluencia con la tensión (σ) y con la temperatura (T). Para

muchas aleaciones, tal dependencia se puede expresar con una expresión de Arrhenius modificada,

$$\dot{\varepsilon} = C_1\sigma^n e^{-Q/RT},$$

donde $\dot{\varepsilon}$ es la velocidad de fluencia estacionaria, C_1 es una constante y n es otra constante cuyo valor normalmente está comprendido entre 3 y 8. El término exponencial ($e^{-Q/RT}$) es el mismo que en otras expresiones de Arrhenius (*véase* la Ecuación 6.16). El producto $C_1\sigma^n$ es un término independiente de la temperatura equivalente a la constante preexponencial C de la Ecuación 6.16. La presencia del término σ^n le da a esta expresión el nombre de *ley potencial de fluencia*. Dada una ley potencial de fluencia con $Q = 250$ kJ/mol y $n = 4$, calcúlese qué aumento porcentual de tensión será necesario para producir el mismo aumento en $\dot{\varepsilon}$ que un incremento de 10 °C de temperatura desde 1000 hasta 1010 °C.

6.53. Utilizando la Tabla 6.13, calcúlese el tiempo de vida de **(a)** un refractario de MgO obtenido por moldeo en barbotina, a 1300 °C y 12.4 MPa si se admite como permisible una deformación total del 1 por ciento. **(b)** Repítase el cálculo en el caso de un refractario de MgO obtenido por compresión isostática. **(c)** Coméntese el efecto de la técnica de procesado en las propiedades relativas de estos dos refractarios.

6.54. Supóngase que la energía de activación para la fluencia del Al_2O_3 es de 425 kJ/mol. **(a)** Hágase una predicción de la velocidad de fluencia para el Al_2O_3 a 1000 °C y una tensión aplicada de 12.4 MPa. (*Véanse* los datos para 1300 °C y 12.4 MPa en la Tabla 6.13.) **(b)** Calcúlese el tiempo de vida de un tubo de un horno, fabricado en Al_2O_3, a 1000 °C y 12.4 MPa si se admite un 1 por ciento de deformación total.

6.55. En el Problema 6.52 se introdujo una ley potencial para la fluencia, en la cual la velocidad de fluencia es

$$\dot{\varepsilon} = c_1\sigma^n e^{-Q/RT}.$$

(a) Para un valor de $n = 4$, calcúlese la velocidad de fluencia para el Al_2O_3 a 1300 °C y 6.2 MPa. **(b)** Calcúlese el tiempo de vida de un tubo de un horno, fabricado en Al_2O_3, a 1300 °C y 6.2 MPa si se admite un 1 por ciento de deformación total.

• 6.56. **(a)** La representación de la fluencia en la Figura 6.37 muestra una «banda» de datos generales comprendidos aproximadamente entre dos líneas paralelas. Obténgase una energía de activación general para la fluencia de los óxidos cerámicos utilizando la pendiente indicada por estas dos líneas paralelas. **(b)** Estímese la incertidumbre en la respuesta del apartado (a) considerando las pendientes máxima y mínima dentro de la banda de temperaturas comprendida entre 1400 y 2200 °C.

6.57. La tensión sobre un disco de caucho se relaja desde los 0.75 a los 0.50 MPa en 100 días. **(a)** ¿Cuál es el tiempo de relajación, τ, para este material? **(b)** ¿Cuál sería la tensión en el disco después de (i) 50 días, (ii) 200 días o (iii) 365 días? (Considérese el tiempo = 0 para el nivel de tensiones de 0.75 MPa.)

6.58. Un aumento de temperatura de 20 °C a 30 °C disminuye el tiempo de relajación de una fibra polimérica desde 3 a 2 días. Determínese la energía de activación para la relajación.

6.59. Con los datos del Problema 6.58, calcúlese la relajación esperada a 40 °C.

6.60. Un depósito esférico a presión está fabricado con nylon 66 y será utilizado a 60 °C con una humedad relativa del 50 por ciento. Las dimensiones del depósito son 50 mm para el radio exterior y 2 mm para el espesor de pared. **(a)** ¿Qué presión interna se requiere para producir una tensión en la pared del depósito de 6.9 MPa? (La tensión en la pared del depósito es

$$\sigma = \frac{pr}{2t},$$

donde p es la presión interna, r es el radio exterior del depósito y t es el espesor de pared.) **(b)** Calcúlese la circunferencia de la esfera después de estar sometida a esa presión durante 10 000 horas. (Téngase en cuenta la nota de la Figura 6.38.)

Sección 6.6 • Deformación viscoelástica

6.61. Un vidrio de borosilicato utilizado en un reflector tiene un punto de recocido de 544 °C y un punto de ablandamiento de 780 °C. Calcúlese **(a)** la energía de activación para la deformación viscosa en este vidrio, **(b)** su intervalo de trabajo y **(c)** su intervalo de fusión.

6.62. Se dispone de los siguientes datos de viscosidad de un vidrio de borosilicato utilizado en sellados de alto vacío:

T(°C)	η (poise)
700	4.0×10^7
1080	1.0×10^4

Determínense las temperaturas a las que este vidrio debería ser **(a)** fundido y **(b)** recocido.

6.63. Para el vidrio de sellado en vacío del Problema 6.62, supóngase que se ha recocido el material de la forma tradicional a una viscosidad de 10^{13} poise. Después de un análisis coste-beneficio, se llega a la conclusión de que es más económico realizar el recocido durante un tiempo mayor a menor temperatura. Si se decide recocer el vidrio a una viscosidad de $10^{13.4}$ poise, ¿cuántos grados (°C) debería bajar el operador la temperatura del horno para realizar el recocido?

6.64. Usted es consultado para colaborar en el diseño de un horno para producir un nuevo vidrio óptico. Sabiendo que éste posee un punto de recocido de 460 °C y un punto de ablandamiento de 647 °C, calcúlese el intervalo de temperatura en el cual puede obtenerse la forma deseada del producto (esto es, el intervalo de trabajo).

Capítulo 7

Propiedades térmicas

7.1. Capacidad calorífica
7.2. Dilatación térmica
7.3. Conductividad térmica
7.4. Choque térmico

En el capítulo anterior se ha considerado una serie de propiedades que definen el comportamiento mecánico de los materiales. De forma similar, a continuación se tratarán varias propiedades que definen el comportamiento térmico de los materiales, indicando cómo responden a la aplicación de calor.

Tanto la *capacidad calorífica* como el *calor específico* indican la capacidad del material para absorber calor. La energía aportada al material desde una fuente externa de calor produce un incremento de la vibración térmica de los átomos del material. La mayoría de los materiales aumentan ligeramente de tamaño al ser calentados. Esta *dilatación térmica* es el resultado directo de la mayor distancia de separación entre los centros de los átomos adyacentes a medida que aumenta la vibración térmica de los átomos individuales al aumentar la temperatura.

Al describir el flujo de calor a través de un material, la constante de proporcionalidad entre la velocidad de flujo de calor y el gradiente de temperatura es la *conductividad térmica*, análoga a la difusividad, definida en el Capítulo 5 como la constante de proporcionalidad entre la velocidad de flujo de masa y el gradiente de concentración.

El flujo de calor en un material puede producir consecuencias de tipo mecánico. El *choque térmico* hace referencia a la rotura del material debida al cambio de temperatura, normalmente un enfriamiento brusco.

7.1. CAPACIDAD CALORÍFICA

Cuando un material absorbe calor del ambiente, su temperatura aumenta. Esta observación corriente puede cuantificarse mediante una propiedad fundamental del material, la **capacidad calorífica**, C, definida como la cantidad de calor necesaria para elevar su temperatura 1 K (= 1 °C), siendo

$$C = \frac{Q}{\Delta T}, \qquad \textbf{(7.1)}$$

donde Q es la cantidad de calor que produce un cambio de temperatura ΔT. Es importante destacar que, al considerar incrementos de temperatura, la magnitud de ΔT es la misma tanto en la escala Kelvin (K) como en grados centígrados (°C).

El valor de C dependerá de la cantidad de material considerada. Normalmente la capacidad calorífica se especifica en base a 1 átomo-gramo (para elementos) o 1 mol (para compuestos), en unidades de J/(átomo-gramo · K) o J/(mol · K). Una alternativa muy común es el **calor específico**, por unidad de masa, que se indica en J/(kg · K). Al estar referido a la unidad de masa, el calor específico se expresa con letras minúsculas:

$$c = \frac{q}{m\Delta T}. \qquad \textbf{(7.2)}$$

Hay dos modos de medir la capacidad calorífica (o el calor específico). Uno, manteniendo el volumen constante, $C_v(c_v)$, y el otro, manteniendo constante la pre-

sión, $C_p(c_p)$. El valor de C_p es siempre mayor que el de C_v, pero la diferencia es pequeña para la mayoría de los sólidos a temperatura ambiente o inferiores. En el caso de materiales para ingeniería generalmente se trabaja a presión constante y con magnitudes por unidad de masa, por lo que en este texto tenderá a utilizarse datos de c_p. En la Tabla 7.1 se indican dichos valores de calor específico para distintos materiales.

Tabla 7.1. Valores de calor específico para distintos materiales.

Material	c_p [J/kg·K]
Metales[a]	
Aluminio	900
Cobre	385
Oro	129
Hierro (α)	444
Plomo	159
Níquel	444
Plata	237
Titanio	523
Wolframio	133
Cerámicos[a, b]	
Al_2O_3	160
MgO	457
SiC	344
Carbono (diamante)	519
Carbono (grafito)	711
Polímeros[a]	
Nylon 66	1260-2090
Fenólicos	1460-1670
Polietileno (alta densidad)	1920-2300
Polipropileno	1880
Politetrafluoretileno (PTFE)	1050

Fuente: Datos de:
[a] J. F. Shackelford y W. Alexander, *The CRC Materials Science and Engineering Handbook*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2001, y
[b] W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1976.

Diversos estudios fundamentales acerca de la relación entre las vibraciones atómicas y la capacidad calorífica en los primeros años del siglo XX, condujeron a descubrir que, a temperaturas muy bajas, C_v aumenta bruscamente desde cero a 0 K según

$$C_v = AT^3, \quad \textbf{(7.3)}$$

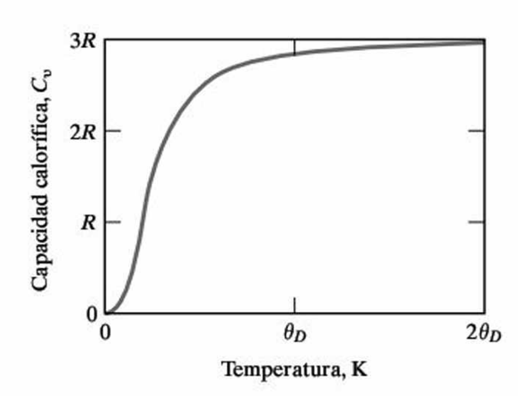


Figura 7.1. Dependencia con la temperatura de la capacidad calorífica a volumen constante, C_v. El valor de C_v aumenta bruscamente desde una temperatura próxima a 0 K, y por encima de la temperatura de Debye (θ_D) alcanza un valor asintótico de aproximadamente $3R$.

donde A es una constante independiente de la temperatura. Más aún, por encima de la **temperatura de Debye**[1] (θ_D), el valor de C_v se estabiliza a aproximadamente $3R$, siendo R la constante universal de los gases. (Como en la Sección 5.1, puede verse que R es una constante importante en el estado sólido, incluso aunque se denomine *constante de los gases*, debido a que está presente en la ley de los gases perfectos.)

La Figura 7.1 resume cómo C_v alcanza un valor asintótico de $3R$ por encima de θ_D. Debido a que θ_D es inferior a la temperatura ambiente para muchos sólidos, y $C_p \approx C_v$, se dispone de una útil regla empírica para conocer la capacidad calorífica de muchos materiales para ingeniería.

Finalmente, debe destacarse que existen otros mecanismos de absorción de energía, aparte de las vibraciones atómicas, que pueden contribuir al valor de la capacidad calorífica. Por ejemplo, la absorción de energía por parte de los electrones libres en metales, y la aleatoriedad del espín electrónico en materiales ferromagnéticos (lo que se tratará en el Capítulo 18). En conjunto, sin embargo, el comportamiento mostrado en la Figura 7.1 y en la Tabla 7.1 será adecuado para la mayoría de las aplicaciones habituales de los materiales para ingeniería.

EJEMPLO 7.1

Demuéstrese que la regla comentada acerca de que la capacidad calorífica de un sólido es aproximadamente igual a $3R$ es coherente con el valor del calor específico del aluminio de la Tabla 7.1.

SOLUCIÓN

En el Apéndice 3 se tiene

$$3R = 3(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) = 24.94 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

---

[1] Peter Joseph Wilhelm Debye (1884-1996), físico químico germano-americano, desarrolló los resultados que se presentan en la Figura 7.1 a partir de la teoría de Einstein de los calores específicos, incorporando la entonces recién desarrollada teoría cuántica y las constantes elásticas del material. Debye hizo numerosas contribuciones en los campos de la física y la química, entre las que se encuentran estudios pioneros en el ámbito de la difracción de rayos X sobre polvos, colaborando de ese modo para establecer los datos de la Sección 3.7, junto con Laue y Bragg.

En el Apéndice 1 se ve que, para el aluminio, hay 26.98 g por átomo-gramo, lo que corresponde, para este sólido elemental, a un mol. Entonces,

$$3R = (24.94 \text{ J/mol}\cdot\text{K})\,(1 \text{ mol}/26.98 \text{ g})\,(1000 \text{ g/kg}) = 924 \text{ J/kg}\cdot\text{K},$$

lo que resulta una razonable aproximación al valor de 900 J/kg · K de la Tabla 7.1.

PROBLEMA 7.1

Demuéstrese que el valor de $3R$ para la capacidad calorífica es una buena aproximación al valor del calor específico del cobre indicado la Tabla 7.1 (*véase* el Ejemplo 7.1). **(Téngase en cuenta que las soluciones de todos los problemas propuestos en el capítulo se proporcionan en los CD-ROM que acompañan al texto.)**



7.2. DILATACIÓN TÉRMICA

Un aumento de la temperatura origina una mayor vibración térmica de los átomos del material y un aumento de la distancia media de separación entre átomos adyacentes. En general, la dimensión global del material en una determinada dirección, L, aumentará al hacerlo la temperatura, T. Esta relación se refleja mediante el **coeficiente de dilatación lineal**, α, que está dado por

$$\alpha = \frac{dL}{L\,dT}. \tag{7.4}$$

donde las unidades de α son mm/(mm · °C). En la Tabla 7.2 se muestran datos referentes a la dilatación térmica de distintos materiales.

Hay que considerar que los coeficientes de dilatación lineal de los cerámicos y vidrios son generalmente inferiores a los de los metales, que son a su vez menores que los de los polímeros. Las diferencias están relacionadas con la forma de la curva de la energía de enlace en la Figura 7.2. Los cerámicos y vidrios generalmente poseen mayores energías de enlace asociadas, en relación a sus enlaces de tipo covalente e iónico. El resultado es un pozo de energía más simétrico, con un menor incremento de la distancia interatómica a medida que aumenta la temperatura, como se ve en la Figura 7.2b.

El módulo elástico está directamente relacionado con la derivada de la energía de enlace cerca de la parte inferior de la curva de energía (Figura 6.18) y se deduce que, cuanto más profunda es la curva de energía, mayor es la derivada y en consecuencia, mayor es el módulo elástico. Además, la mayor fortaleza del enlace asociada a curvas de energía más profundas se corresponde con mayores temperaturas de fusión. Estas útiles correlaciones con la energía de enlace se han recogido en la Tabla 7.3.

El coeficiente de dilatación es, asimismo, función de la temperatura. En la Figura 7.3 se muestra la variación del coeficiente de dilatación lineal de algunos cerámicos comunes en función de la temperatura.

Tabla 7.2. Valores del coeficiente de dilatación lineal para distintos materiales.

	α [mm/(mm · °C) × 10^6]		
Material	**Temperatura = 27 °C (300 K)**	**527 °C (800 K)**	**0-1000 °C**
Metales[a]			
Aluminio	23.2	33.8	
Cobre	16.8	20.0	
Oro	14.1	16.5	
Níquel	12.7	16.8	
Plata	19.2	23.4	
Wolframio	4.5	4.8	
Cerámicos y vidrios[a, b]			
Mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)			5.3
Porcelana			6.0
Arcilla refractaria			5.5
Al_2O_3			8.8
Espinela ($MgO \cdot Al_2O_3$)			7.6
MgO			13.5
UO_2			10.0
ZrO_2 (estabilizada)			10.0
SiC			4.7
Vidrio de sílice			0.5
Vidrio sódico-cálcico			9.0
Polímeros[a]			
Nylon 66	30-31		
Fenólicos	30-45		
Polietileno (alta densidad)	149-301		
Polipropileno	68-104		
Politetrafluoretileno (PTFE)	99		

Fuente: Datos de:
[a] J. F. Shackelford y W. Alexander, *The CRC Materials Science and Engineering Handbook*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2001, y
[b] W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1976.

Como se expondrá en el Capítulo 12, una parte importante de la microestructura de algunas vitrocerámicas son los cristales de eucriptita β. La eucriptita β ($LiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) posee un coeficiente de dilatación *negativo*, lo que ayuda a que el material tenga un bajo coeficiente de dilatación global y, por tanto, excelente resistencia al choque térmico, un problema que se aborda en la Sección 7.4. En casos excepcionales como es el de la eucriptita β, la arquitectura atómica global puede «relajarse», al modo de un acordeón, a medida que aumenta la temperatura.

EJEMPLO 7.2

Un tubo de Al_2O_3 de 0.1 m de longitud, para un horno, se calienta desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 1000 °C. Suponiendo que el tubo no se halla sometido a compresión, calcúlese el incremento de longitud que provoca dicho calentamiento.

Figura 7.2. Representación de la energía del enlace atómico en función de la distancia interatómica para (a) un sólido con un enlace débil y (b) un sólido con un enlace fuerte. La dilatación térmica es el resultado de una mayor distancia interatómica a medida que aumenta la temperatura. El efecto (representado por el coeficiente de dilatación térmica en la Ecuación 7.4) es mayor en el caso de la curva de energía menos simétrica correspondiente al sólido con el enlace más débil. Como se ve en la Tabla 7.3, la temperatura de fusión y el módulo elástico aumentan al hacerlo la fortaleza del enlace.

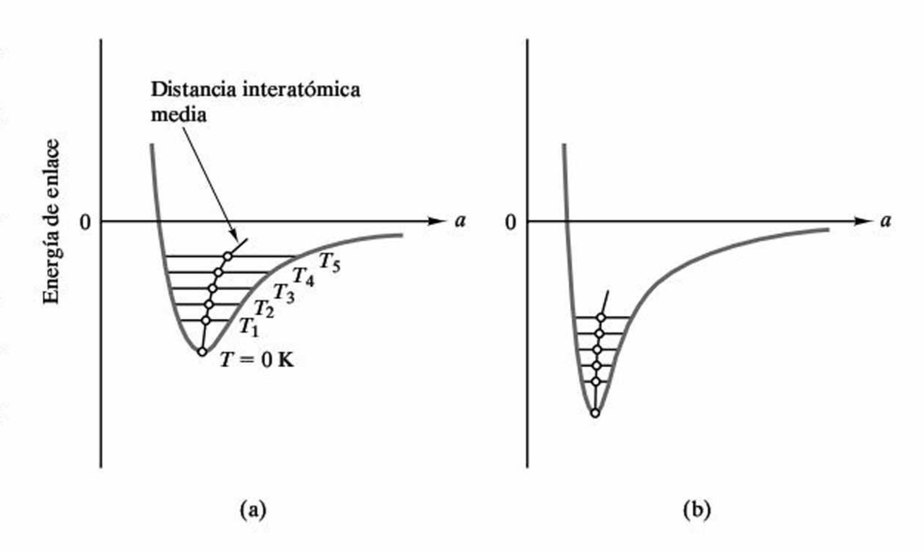


Tabla 7.3. Correlación entre la fortaleza del enlace y propiedades del material.

Sólidos con enlace débil	Sólidos con enlace fuerte
Baja temperatura de fusión	Alta temperatura de fusión
Bajo módulo elástico	Alto módulo elástico
Alto coeficiente de dilatación	Bajo coeficiente de dilatación

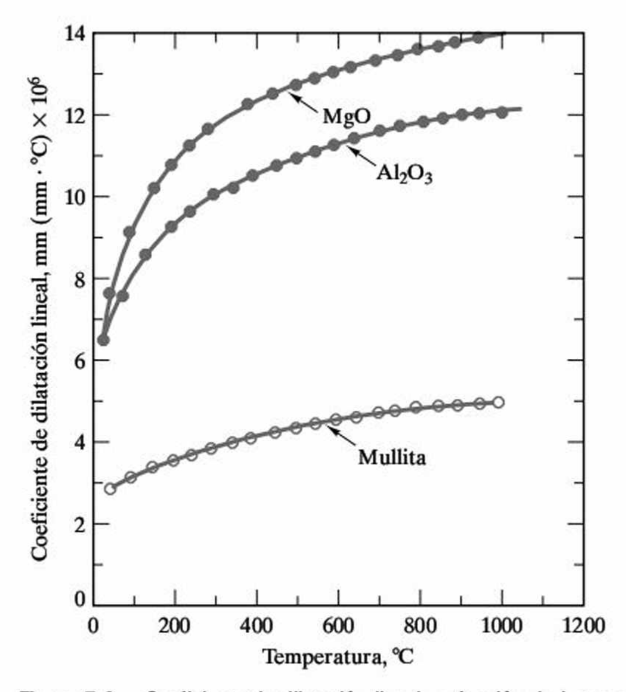


Figura 7.3. Coeficiente de dilatación lineal en función de la temperatura para tres óxidos cerámicos (mullita = $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). (De W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics,* 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1976.)

SOLUCIÓN

Reescribiendo la Ecuación 7.4,

$$dL = \alpha L dT.$$

Puede suponerse un coeficiente de dilatación lineal usando el coeficiente global de expansión para este intervalo de temperaturas dado en la Tabla 7.2. Entonces,

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T = [8.8 \times 10^{-6}\ \text{mm}/(\text{mm}\cdot{}^\circ\text{C})]\,(0.1\ \text{m})\,(1000 - 25)\,^\circ\text{C} =$$
$$= 0.858 \times 10^{-3}\ \text{m} = 0.858\ \text{mm}$$

PROBLEMA 7.2

Un tubo de mullita de 0.1 m de longitud, para un horno, se calienta desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 1000 °C. Suponiendo que el tubo no se halla sometido a compresión, calcúlese el incremento de longitud que provoca dicho calentamiento. (*Véase* el Ejemplo 7.2.)

7.3. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

El análisis matemático de la conducción de calor en sólidos es análogo al de la difusión (*véase* la Sección 5.3). El análogo de la difusividad, D, es la **conductividad térmica**, k, definida mediante la **ley de Fourier**[2]:

$$k = -\frac{dQ/dt}{A(dT/dx)}, \tag{7.5}$$

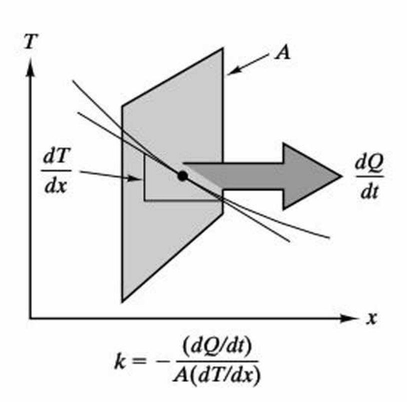


Figura 7.4. La transferencia de calor viene definida por la ley de Fourier (Ecuación 7.5).

donde dQ/dt es la velocidad de transferencia de calor a través de un área A, debido a un gradiente de temperatura dT/dx. En la Figura 7.4 se esquematizan los diferentes términos de la Ecuación 7.5, que deberían compararse con la ilustración de la ley de Fick de la Figura 5.9. Las unidades de k son J/(s · m · K). En el caso de conducción estacionaria a lo largo de una plancha plana, las derivadas de la Ecuación 8.4 se transforman en incrementos:

$$k = -\frac{\Delta Q/\Delta t}{A(\Delta T/\Delta x)} \tag{7.6}$$

La Ecuación 7.6 resulta adecuada para describir el flujo de calor a través de las paredes refractarias en hornos para alta temperatura.

---

[2] Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830). Matemático francés cuyo legado fue uno de los conceptos más útiles de la matemática aplicada. Su demostración de que las formas de onda complejas pueden describirse como una serie de funciones trigonométricas le proporcionó su gran fama (y el título de «barón» concedido por Napoleón). En 1822 se publicó su obra maestra sobre conducción de calor, titulada *Teoría analítica del calor*.

Tabla 7.4. Valores de conductividad térmica para distintos materiales.

	k [J/(s·m·K)]			
Material	**Temperatura = 27°C (300 K)**	**100°C**	**527°C (800 K)**	**1000°C**
Metales[a]				
Aluminio	237		320	
Cobre	398		371	
Oro	315		292	
Hierro	80		43	
Níquel	91		67	
Plata	427		389	
Titanio	22		20	
Wolframio	178		128	
Cerámicos y vidrios[a, b]				
Mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)		5.9		3.8
Porcelana		1.7		1.9
Arcilla refractaria		1.1		1.5
Al_2O_3		30.0		6.3
Espinela ($MgO \cdot Al_2O_3$)		15.0		5.9
MgO		38.0		7.1
ZrO_2 (estabilizada)		2.0		2.3
TiC		25.0		5.9
Vidrio de sílice		2.0		2.5
Vidrio sódico-cálcico		1.7		—
Polímeros[a]				
Nylon 66	2.9			
Fenólicos	0.17-0.52			
Polietileno (alta densidad)	0.33			
Polipropileno	2.1-2.4			
Politetrafluoretileno (PTFE)	0.24			

Fuente: Datos de:
[a] J. F. Shackelford y W. Alexander, *The CRC Materials Science and Engineering Handbook*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2001, y
[b] W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1976.

En la Tabla 7.4 se muestran datos de conductividad térmica. Al igual que el coeficiente de dilatación lineal, la conductividad térmica es función de la temperatura. En la Figura 7.5 se presentan valores de conductividad térmica de distintos cerámicos comunes, en un amplio intervalo de temperaturas.

La conducción de calor en los materiales para ingeniería implica dos mecanismos principales, las vibraciones atómicas y la conducción de electrones libres. En el caso de los malos conductores eléctricos, como los cerámicos y los polímeros, la energía térmica es transportada principalmente mediante vibración de los átomos. Para los metales, eléctricamente conductores, la energía cinética de los electrones de conducción (o «libres») puede ser un mecanismo de conducción de calor más eficiente que las vibraciones atómicas.

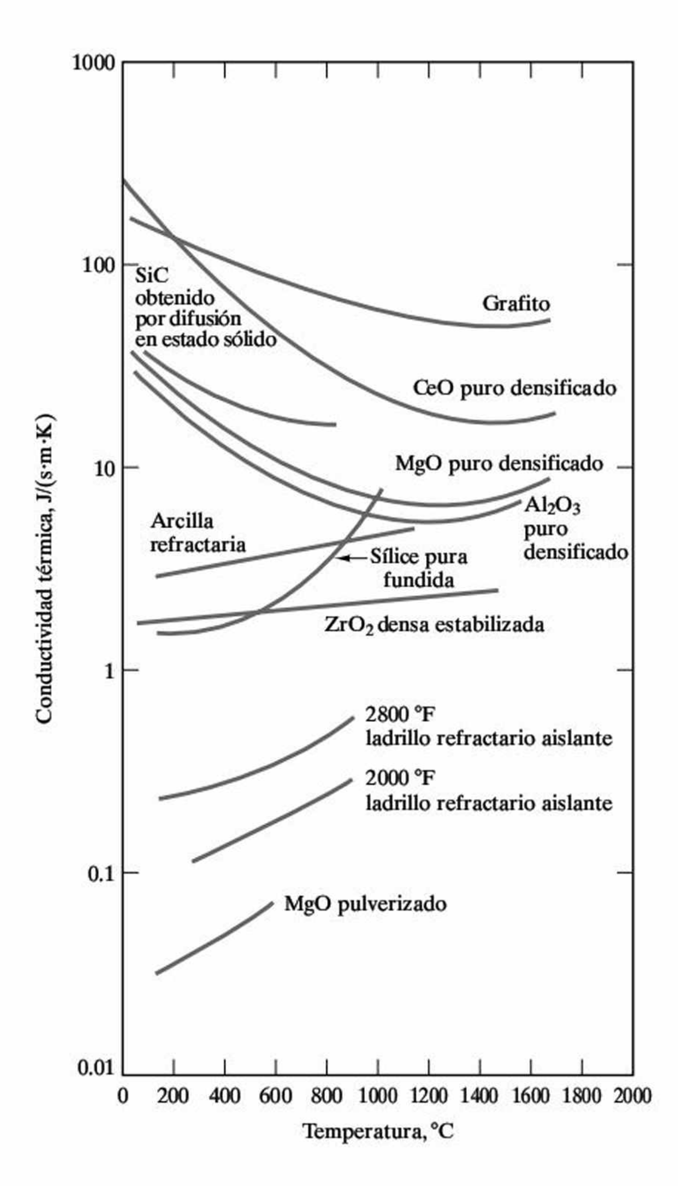


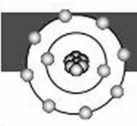
Figura 7.5. Conductividad térmica de diferentes cerámicos en función de la temperatura. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1976.)

En el Capítulo 15 se verá con más detalle el mecanismo de la conducción eléctrica. Una característica general de este mecanismo es que el electrón puede verse como una onda o como una partícula. Por su naturaleza ondulatoria, cualquier desorden estructural interfiere en el movimiento de la onda. Al aumentar la vibración de la red cristalina a medida que aumenta la temperatura, generalmente disminuye la conductividad térmica. De forma similar, el desorden estructural creado por las impurezas químicas da como resultado un descenso de la conductividad térmica. En consecuencia, las aleaciones metálicas tienden a presentar menor conductividad térmica que los metales puros.

En el caso de los cerámicos y polímeros, las vibraciones atómicas son la fuente predominante para la conductividad térmica, dado el pequeño número de electrones de conducción. Estas vibraciones de la red, sin embargo, también se compor-

tan como ondas, e interfieren de forma similar en el desorden estructural. De todo ello se deriva que los vidrios tendrán en general menor conductividad térmica que los cerámicos cristalinos de la misma composición química. Del mismo modo, los polímeros amorfos tendrán normalmente menor conductividad térmica que los polímeros cristalinos de composición comparable. Además, la conductividad térmica de los cerámicos y los polímeros disminuirá a medida que aumente la temperatura debido al aumento del desorden provocado por el mayor grado de vibración atómica. En algunos cerámicos, la conductividad podría eventualmente comenzar a aumentar con posteriores incrementos de temperatura debido a transferencia de calor por radiación. A través de los cerámicos pueden transmitirse cantidades significativas de radiación infrarroja, por lo que tienden a ser ópticamente transparentes. Estos aspectos se analizarán con posterioridad en el Capítulo 16.

La conductividad térmica de los cerámicos y polímeros puede ser reducida aún en mayor medida por la presencia de porosidad. El gas que hay en los poros posee una conductividad térmica muy baja, lo que proporciona a la estructura una pequeña conductividad térmica global. Entre los ejemplos más destacados están las sofisticadas losetas de aislamiento del transbordador espacial (del que se trata en el recuadro de texto de este capítulo) y los recipientes para bebidas de poliestireno expandido.



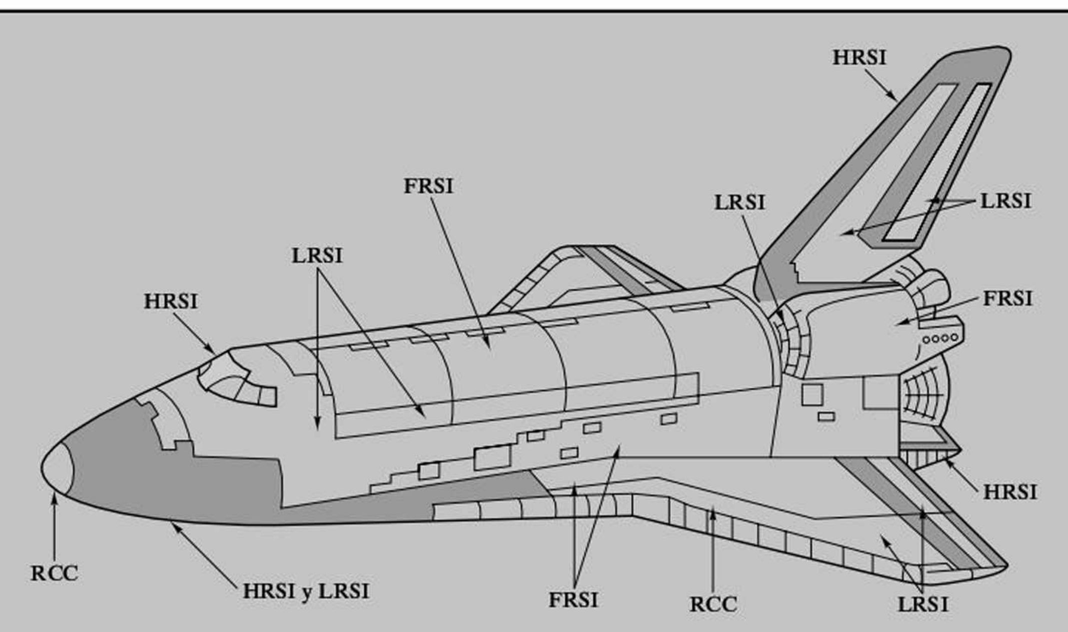
EL MUNDO MATERIAL

El sistema de protección térmica del transbordador espacial Orbiter

El Sistema de Transporte Espacial de la NASA (National Aeronautics and Space Administration), más conocido como transbordador espacial Orbiter, presenta unos requisitos de aislamiento térmico excepcionales. El transbordador espacial es un lanzacohetes, un vehículo espacial reutilizable que incorpora una gran variedad de carga, desde experimentos científicos a satélites comerciales. Al finalizar una misión, durante la reentrada en la atmósfera, la aeronave espacial experimenta un calentamiento por fricción elevadísimo. El transbordador espacial puede aterrizar de forma similar al de una aeronave corriente.

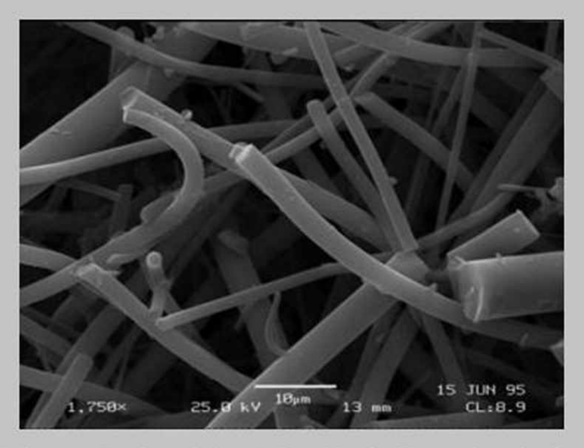
El desarrollo satisfactorio de un recubrimiento exterior reutilizable que sirva como sistema de protección térmica fue uno de los aspectos fundamentales en el diseño del transbordador espacial. Los materiales de altas prestaciones para aislamiento térmico disponibles previamente en la industria aeroespacial se mostraron insuficientes para las especificaciones de diseño del transbordador por no ser reutilizables o por su elevada densidad. El sistema debe proporcionar además una superficie exterior aerodinámica, soportar intensas cargas termodinámicas, y resistir la humedad y otros contaminantes atmosféricos entre misiones. Finalmente, el sistema de protección térmica debe ir sujeto a una estructura de aleación de aluminio.

Como muestra la figura de la página siguiente, se ha utilizado toda una variedad de materiales para proporcionar el aislamiento térmico adecuado, dependiendo de la máxima temperatura local en la superficie. Aproximadamente el 70 por ciento de la superficie del transbordador espacial debe protegerse contra temperaturas entre 400 °C y 1260 °C. La mayor parte del sistema de aislamiento térmico está constituido por losetas cerámicas. Por ejemplo, entre 400 °C y 650 °C, se emplea una superficie de aislamiento



Esquema de la distribución de los componentes del sistema de protección térmica del transbordador espacial Orbiter: superficie de aislamiento reutilizable de fieltro (FRSI), superficie de aislamiento reutilizable de baja temperatura (LRSI), superficie de aislamiento reutilizable de alta temperatura (HRSI), y compuestos reforzados carbono-carbono (RCC). (De L. J. Korb *et al.*, *Bull. Am. Ceram. Soc. 61*, 1189 [1981].)

reutilizable de baja temperatura (LRSI). Las losetas del LRSI están compuestas por fibra de vidrio de sílice de alta pureza, con diámetros comprendidos entre 1 y 4 μm y longitudes de fibra de aproximadamente 3000 μm. Manojos sueltos de estas fibras se sinterizan juntos para formar un material muy poroso y ligero, como se ve en la micrografía. Los materiales cerámicos y los vidrios son inherentemente buenos aislantes térmicos, lo que, combinado con la elevada porosidad de la microestructura adjunta (aproximadamente un 93 por ciento en volumen), proporciona unos valores de conductividad térmica extremadamente bajos. Merece la pena señalar que se hace referencia a estas losetas como *cerámicas* incluso aunque su componente central es generalmente un vidrio (sílice vítrea). Esto es porque los vidrios a veces se consideran un subgrupo de los cerámicos, y porque algunas losetas emplean fibras de aluminoborosilicato que pueden desvitrificar para convertirse en un verdadero cerámico cristalino.



Micrografía electrónica de barrido de fibras sinterizadas de sílice en una loseta cerámica del transbordador espacial Orbiter. (Cortesía de Daniel Leiser, National Aeronautics and Space Administration [NASA].)

EJEMPLO 7.3

Calcúlese la velocidad de transferencia de calor (en $J/m^2 \cdot s$) en estado estacionario a través de una chapa de cobre de 10 mm de espesor, si existe una diferencia de temperatura de 50 °C (de 50 °C a 0 °C) a través de la chapa.

Solución

Reordenando la Ecuación 7.6,

$$(\Delta Q/\Delta t)/A = -k(\Delta T/\Delta x)$$

En torno a este intervalo de temperatura (el valor medio es $T = 25\,°C = 298$ K), es posible utilizar el valor de la conductividad térmica del cobre a 300 K dado en la Tabla 7.4, con lo que se obtiene

$$\begin{aligned}(\Delta Q/\Delta t)/A &= -(398\ J/s \cdot m \cdot K)([0\,°C - 50\,°C]/[10 \times 10^{-3}\ m]) \\ &= -(398\ J/s \cdot m \cdot K)(-5 \times 10^{-3}\,°C/m).\end{aligned}$$

Los K y los °C se anulan entre sí, dado que se está trabajando con incrementos de temperatura, de modo que

$$(\Delta Q/\Delta t)/A = 1.99 \times 10^{6}\ J/m^2 \cdot s.$$

PROBLEMA 7.3

Calcúlese la velocidad de transferencia de calor (en $J/m^2 \cdot s$) en estado estacionario a través de una chapa de cobre de 10 mm de espesor, si existe una diferencia de temperatura de 50 °C, desde 550 °C a 500 °C. (*Véase* el Ejemplo 7.3.)

7.4. CHOQUE TÉRMICO

El empleo común de algunos materiales intrínsecamente frágiles, especialmente cerámicos y vidrios, a altas temperaturas, da lugar a un problema especial en ingeniería, denominado **choque térmico**. El choque térmico puede definirse como la fractura (parcial o completa) del material como resultado de un cambio de temperatura (normalmente un enfriamiento brusco).

El mecanismo del choque térmico puede involucrar tanto a la dilatación térmica como a la conductividad térmica. El choque térmico es consecuencia de los valores de esas propiedades desde dos puntos de vista. En primer lugar, puede producirse un fallo debido a tensiones si se impide la expansión térmica uniforme. En segundo lugar, los cambios bruscos de temperatura producen temporalmente gradientes de temperatura en el material, que originan tensiones residuales internas. En la Figura 7.6 se muestra un ejemplo sencillo del primer caso. Esta situación es

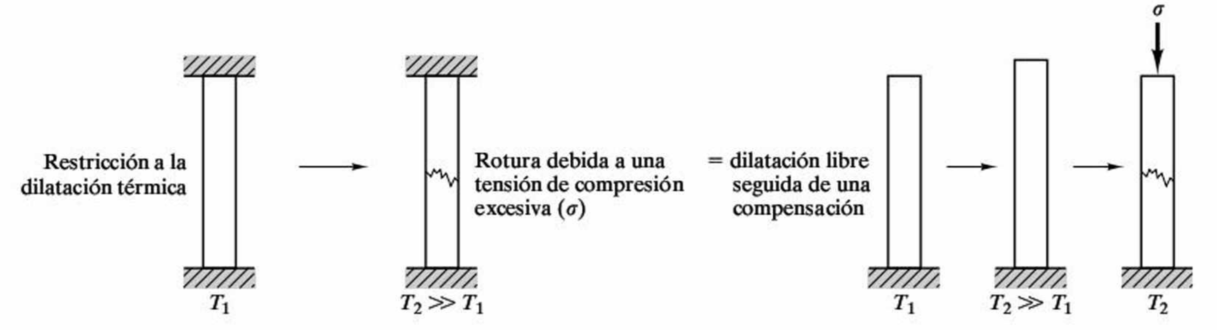


Figura 7.6. Choque térmico debido al hecho de impedir la dilatación térmica del material. El proceso es equivalente a otro en el que se permitiera al material dilatar libremente para devolverlo seguidamente a su dimensión inicial mediante la aplicación de una compresión mecánica.

equivalente a permitir la expansión libre del material y a continuación someter a la barra a compresión mecánica hasta devolverla a su longitud inicial. Más de una vez ha fallado un horno debido a que en el diseño no se ha considerado la expansión de los componentes refractarios durante el calentamiento. También es preciso realizar estas mismas consideraciones respecto del coeficiente de dilatación al trabajar con un sustrato y el recubrimiento correspondiente en el caso de tecnologías que empleen recubrimientos vítreos sobre cerámicos, o esmaltes (recubrimientos vítreos sobre metales).

Incluso sin impedimentos externos a la expansión, puede existir choque térmico debido a los gradientes de temperatura creados como consecuencia de una conductividad térmica finita. La Figura 7.7 muestra cómo el enfriamiento rápido de la superficie en una pared a alta temperatura viene acompañado por la aparición de tensiones de tracción en la superficie. La superficie se contrae más que el interior, que está todavía relativamente caliente. En consecuencia, la superficie «empuja» al interior, comprimiéndolo, y al mismo tiempo el interior «tira» de la superficie, sometiéndola a tracción. Debido a la presencia inevitable de defectos de Griffith en la superficie, las tensiones de tracción pueden conducir a la fractura frágil. La capacidad de un material para resistir un cambio de temperatura dado depende de una combinación compleja de coeficiente de dilatación, conductividad térmica, geometría de la pieza y fragilidad inherente del material. En la Figura 7.8 pueden verse los tipos de enfriamiento brusco (descensos de temperatura) necesarios para romper diversos cerámicos y vidrios por choque térmico. El análisis del choque térmico se ha realizado con independencia de la contribución de las transformaciones de fase. En el Capítulo 9 se verá el efecto de la transformación de fase en el fallo estructural de la circona no estabilizada (ZrO_2). En estos casos, incluso un cambio de temperatura moderado a través del intervalo de transformación puede ser destructivo. La susceptibilidad al choque témico es también una limitación de la circona parcialmente estabilizada, que incluye pequeños granos de fase sin estabilizar.



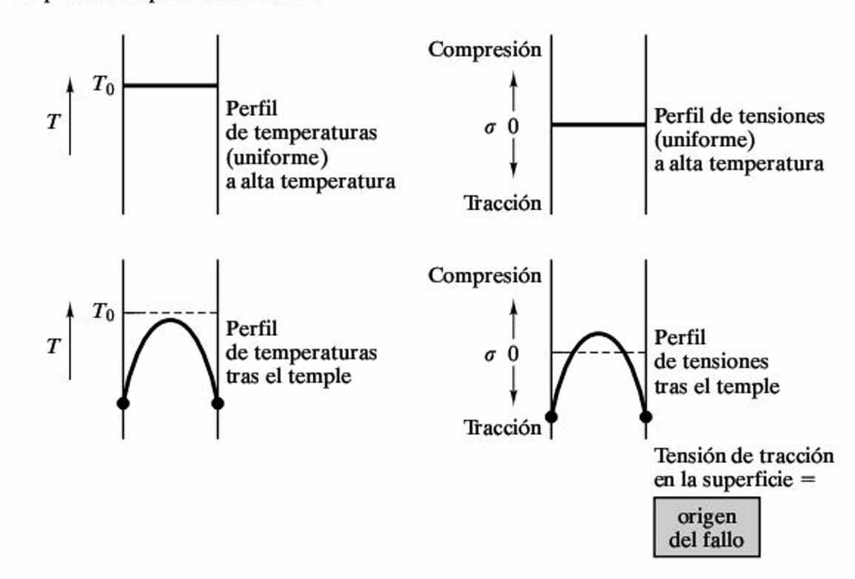


Figura 7.7. Choque térmico, resultado de los gradientes de temperatura debidos a una conductividad térmica finita. El enfriamiento rápido origina tensiones superficiales de tracción.

EJEMPLO 7.4

Considérese un tubo de horno de Al_2O_3 al que se le impide dilatar del modo descrito en la Figura 7.6. Calcúlese la tensión que se generaría en el tubo si se calentara a 1000 °C.

SOLUCIÓN

La Tabla 7.2 proporciona el coeficiente de dilatación lineal del Al_2O_3 en ese intervalo:

$$\alpha = 8.8 \times 10^{-6} \text{ mm/(mm} \cdot {}^{\circ}\text{C)}.$$

Si se toma la temperatura ambiente como 25 °C, la expansión asociada con el calentamiento hasta 1000 °C (suponiendo que no existen restricciones) sería

$$\varepsilon = \alpha \Delta T = [8.8 \times 10^{-6} \text{ mm/(mm} \cdot {}^{\circ}\text{C)}](1000 - 25)\,{}^{\circ}\text{C} = 8.58 \times 10^{-3}.$$

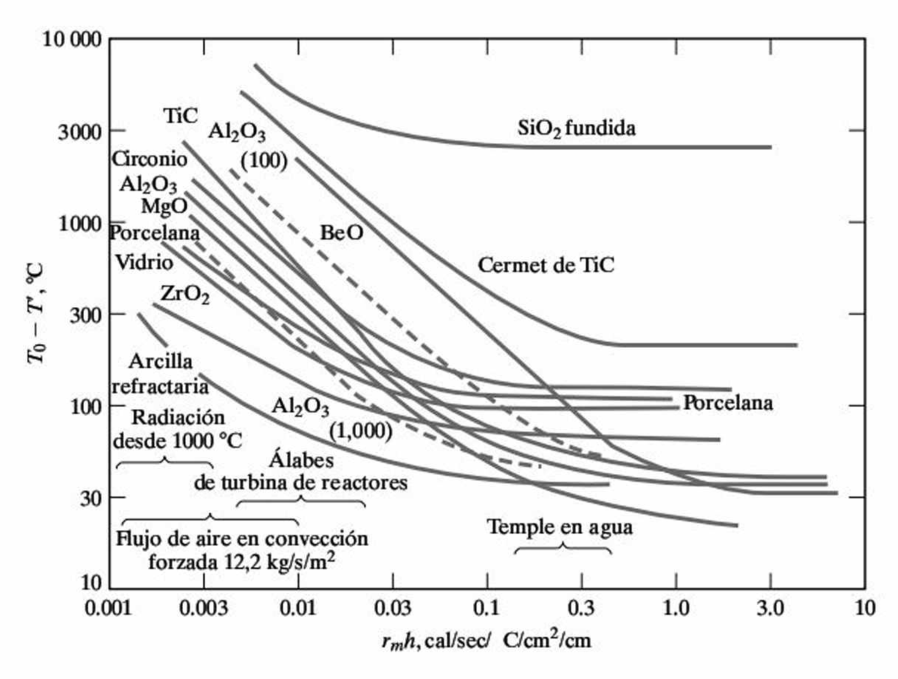


Figura 7.8. Enfriamientos bruscos que dan lugar al fallo por choque térmico. Se ha dibujado la caída de temperatura necesaria para producir fractura ($T_0 - T'$) en función del parámetro de transferencia de calor ($r_m h$). Son más importantes los intervalos correspondientes a determinados tipos de temple que los valores concretos de $r_m h$ (por ejemplo, el temple en agua corresponde a valores de $r_m h$ en torno a 0.2 y 0.3). (De W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics,* 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1976.)

La tensión de compresión resultante de impedir esta expansión es

$$\sigma = E\varepsilon.$$

La Tabla 6.5 proporciona un valor del módulo elástico E para el Al_2O_3 sinterizado, $E = 370 \times 10^3$ MPa. Entonces,

$$\sigma = (370 \times 10^3 \text{ MPa})(8.58 \times 10^{-3}) = 3170 \text{ MPa (compresión)}.$$

Este valor está muy por encima de la tensión de rotura para los cerámicos de alúmina (*véase* la Figura 6.13).

EJEMPLO 7.5

En un horno de alta temperatura tiene lugar un accidente. Una línea de conducción de agua de refrigeración rompe, haciendo que el agua rocíe un tubo del horno, de Al_2O_3, que se encontraba a 1000 °C. Estímese la caída de temperatura que ocasionaría la rotura del tubo.

SOLUCIÓN

En la Figura 7.8 se muestra la representación adecuada para el Al_2O_3 a 1000 °C. En el intervalo de $r_m h$ en torno a 0.2, una caída de

$$T_0 - T' \simeq 50 \text{ °C}$$

provocará el fallo por choque térmico.

PROBLEMA 7.4

En el Ejemplo 7.4 se calculó la tensión en un tubo de Al_2O_3 como resultado de impedir la dilatación del mismo al calentar a 1000 °C. ¿Hasta qué temperatura podría calentarse el tubo para que se encontrara sometido a una tensión de compresión aceptable (aunque no necesariamente deseable) de 2100 MPa?

PROBLEMA 7.5

En el Ejemplo 7.5, un descenso de temperatura de unos 50 °C causado por un chorro de agua era suficiente para provocar la rotura de un tubo de horno de Al_2O_3, originalmente a 1000 °C. Aproximadamente, ¿qué descenso de temperatura causaría la rotura debido a una corriente de aire de 2.5 $lb/(s \cdot ft^2)$?

RESUMEN

Existe toda una serie de propiedades que describen cómo responden los materiales a la aplicación de calor. La capacidad calorífica indica la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una cantidad dada de material. El término *calor específico* se emplea cuando esa propiedad se determina por unidad de masa de material. El conocimiento fundamental del mecanismo de absorción de calor por las vibraciones atómicas conduce a una regla bastante útil para determinar la capacidad calorífica de los metales a temperatura ambiente y superiores ($C_p \approx C_V \approx 3R$).

El incremento de la vibración térmica de los átomos del material al aumentar la temperatura produce un aumento de las distancias interatómicas y, generalmente, un coeficiente de dilatación positivo. Un estudio cuidadoso de la relación de esta dilatación con la curva de energía del enlace atómico revela que un enlace fuerte está relacionado con un bajo coeficiente de dilatación así como con un elevado módulo elástico y altas temperaturas de fusión.

La conducción de calor en los materiales puede describirse mediante la conductividad térmica, k, de la misma manera que el transporte de masa descrito en el Capítulo 5 empleando la difusividad, D. El mecanismo de conductividad térmica en metales está asociado probablemente con los electrones de conducción, mientras que en cerámicos y polímeros está más relacionado con las vibraciones atómicas. Debido a la naturaleza ondulatoria de ambos mecanismos, al aumentar la temperatura y el desorden estructural tiende a disminuir la conductividad térmica. La porosidad es especialmente efectiva a la hora de disminuir la conductividad térmica.

La inherente fragilidad de los cerámicos y vidrios, junto a diferencias en el coeficiente de dilatación o a bajas conductividades térmicas, puede conducir al fallo mecánico por choque térmico. El enfriamiento brusco es especialmente efectivo para crear tensiones superficiales de tracción excesivas y provocar la posterior rotura.

TÉRMINOS CLAVE

calor específico
capacidad calorífica
choque térmico
coeficiente de dilatación lineal
conductividad térmica
ley de Fourier
temperatura de Debye

REFERENCIAS

Bird, R. B.. W. E. Stewart, y **E. N. Lightfoot,** *Transport Phenomena*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 2002.

Chiang, Y., D. P. Birnie III y **W. D. Kingery,** *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1997.

Kubaschewski, O., C. B. Alcock y **P. J. Spencer,** *Materials Thermochemistry*, Oxford and Pergamon Press, NY, 1993.

PROBLEMAS

Sección 7.1 • Capacidad calorífica

7.1. Estímese la cantidad de calor (en J) requerida para elevar la temperatura desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 100 °C en el caso de una masa de 2 kg de **(a)** hierro-α, **(b)** grafito y **(c)** polipropileno.

7.2. El calor específico del silicio es de 702 J/kg · K. ¿Qué cantidad de calor (en J) se requiere para elevar la temperatura de un chip de silicio (con un volumen de 6.25×10^{-9} m^3) desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 35 °C?

7.3. Una casa diseñada para calentamiento solar pasivo posee en su interior una gran cantidad de ladrillos con la finalidad de absorber calor. Cada ladrillo pesa 2.0 kg y posee un calor específico de 850 J/kg · K. ¿Cuántos ladrillos serán necesarios para absorber un calor de 5.0×10^4 kJ mediante un incremento de temperatura de 10 °C?

7.4. ¿Cuántos litros de agua se requerirán para almacenar la misma cantidad de calor que los ladrillos del Problema 7.3? El calor específico del agua es de 1.0 cal/g · K, y su densidad de 1.0 Mg/m^3. (Téngase en cuenta que 1 litro = 10^{-3} m^3.)

Sección 7.2 • Dilatación térmica

7.5. Una barra de níquel de 0.01 m de longitud se sitúa en un horno de laboratorio y se calienta desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 500 °C. ¿Cuál será la longitud de la barra a 500 °C? (Tómese como coeficiente de dilatación en este intervalo de temperaturas el valor medio de los dos indicados en la Tabla 7.2.)

7.6. Repítase el Problema 7.5 para una barra de wolframio de la misma longitud, calentada en el mismo intervalo de temperaturas.

7.7. A temperatura ambiente (25 °C), un pasador de wolframio de 5.000 mm de diámetro es demasiado grande para ser introducido en un orificio de 4.999 mm de diámetro en una barra de níquel. ¿A qué temperatura deberán calentarse estas dos piezas para que el pasador ajuste perfectamente?

7.8. En la Figura 5.4 se representó la dilatación térmica del aluminio en función de la temperatura. Obténgase dicha propiedad a 800 K en el gráfico y determínese el grado de aproximación del resultado con los datos de la Tabla 7.2.

Sección 7.3 • Conductividad térmica

7.9. Calcúlese la velocidad de pérdida de calor por metro cuadrado a través de la pared de arcilla refractaria de un horno que trabaja a 1000 °C. La cara externa de la pared del horno se halla a 100 °C, y el espesor de la pared es de 10 cm.

7.10. Repítase el Problema 7.9 para una pared de refractario de 5 cm de espesor.

7.11. Repítase el Problema 7.9 para una pared de 10 cm de espesor de mullita refractaria.

7.12. Calcúlese la velocidad de pérdida de calor por centímetro cuadrado a través de un revestimiento de circona estabilizada en un horno de laboratorio de alta tem-

peratura que trabaja a 1400 °C. La cara externa de la pared del horno se halla a 100 °C, y su espesor es de 1 cm. (Supóngase que la variación de los datos de la Tabla 7.4 para la circona estabilizada es lineal con la temperatura y puede extrapolarse hasta los 1400 °C.)

Sección 7.4 • Choque térmico

7.13. ¿Cuáles serían las tensiones desarrolladas en un tubo de mullita de un horno, constreñido de la forma ilustrada en la Figura 7.6, si fuera calentado a 1000 °C?

7.14. Repítase el Problema 7.13 para la magnesia (MgO).

7.15. Repítase el Problema 7.13 para un vidrio de sílice.

• 7.16. En un libro de texto de mecánica de materiales se proporciona la siguiente expresión para las tensiones debidas a la diferente expansión térmica de un recubrimiento (espesor a) sobre un sustrato (de espesor b) a una temperatura T:

$$\sigma = \frac{E}{1-\upsilon}(T_0 - T)(\alpha_c - \alpha_s)\left[1 - 3\left(\frac{a}{b}\right) + 6\left(\frac{a}{b}\right)^2\right],$$

donde E y υ son el módulo elástico y el módulo de Poisson, respectivamente, del recubrimiento; T_0 es la temperatura a la que se aplica el recubrimiento (y la tensión en el recubrimiento es inicialmente cero), y α_c y α_s son los coeficientes de expansión térmica del recubrimiento y del sustrato, respectivamente. Calcúlese la tensión a temperatura ambiente (25 °C) en un recubrimiento vítreo sódico-cálcico aplicado a 1000 °C sobre una porcelana cerámica. (Tómese $E = 65 \times 10^3$ MPa y $\upsilon = 0.24$, y *véase* la Tabla 7.2 para los datos de expansión térmica necesarios.)

• 7.17. Repítase el Problema 7.16 para un recubrimiento vítreo con alto contenido en sílice, con un coeficiente de dilatación térmica medio de 3×10^6 °C^{-1}. (Tómese $E = 72 \times 10^3$ MPa y $\upsilon = 0.24$.)

7.18. **(a)** Un ingeniero de procesos sugiere que se temple en agua desde los 500 °C un crisol de SiO_2 fundido. ¿Respaldaría usted este plan? Explique por qué. **(b)** Otro ingeniero de procesos propone que se temple en agua desde los 500 °C un crisol de porcelana. ¿Apoyaría esta iniciativa? Explique de nuevo por qué.

7.19. En el diseño de un sello de un motor de automóvil, fabricado con circona estabilizada, un ingeniero debe considerar la posibilidad de que sea rociado repentinamente con aceite de refrigeración, con un parámetro de transferencia de calor ($r_m h$) de 0.1 (*véase* la Figura 7.8). ¿Un descenso de temperatura de 30 °C producirá la rotura del sello?

7.20. Para la circona estabilizada descrita en el Problema 7.19, ¿un descenso de temperatura de 100 °C producirá la rotura del sello?

7.21. Como se señaló en el recuadro de texto de este capítulo, el sistema de protección térmica del transbordador espacial de la NASA, *Orbiter*, es efectivo gracias a sus excepcionales propiedades como aislante térmico. Calcúlese el flujo de calor (por metro cuadrado) a través de una loseta cerámica de 50 mm de espesor, con una temperatura en la superficie exterior de 700 °C, y una temperatura de la superficie interna de 30 °C, dada una conductividad térmica de 0.0837 J/(s · m · K).

7.22. Repítase el Problema 7.21 para una superficie más exigente, en la cual la temperatura en la superficie exterior es de 1200 °C, y la temperatura de la superficie interna es de 30 °C, dada una conductividad térmica de 0.113 J/(s · m · K).

7.23. Para apreciar la efectividad del aislamiento térmico en el Problema 7.21, determínese cuántas veces mayor sería el flujo de calor a través de un óxido de aluminio totalmente densificado, manteniendo el mismo espesor y el mismo gradiente de temperatura. (Estímese la conductividad térmica del óxido de aluminio totalmente densificado empleando el valor de la Figura 7.5 que corresponde a la temperatura media entre las superficies externa e interna.)

7.24. Para apreciar la efectividad del aislamiento térmico en el Problema 7.22, determínese cuántas veces mayor sería el flujo de calor a través de un óxido de aluminio totalmente densificado, manteniendo el mismo espesor y el mismo gradiente de temperatura. (Estímese la conductividad térmica del óxido de aluminio totalmente densificado empleando el valor de la Figura 7.5 que corresponde a la temperatura media entre las superficies externa e interna.)

Análisis y prevención de fallos



8.1. Energía de impacto
8.2. Tenacidad de fractura
8.3. Fatiga
8.4. Ensayos no destructivos
Radiografía de rayos X
Ensayo de ultrasonidos
Otros ensayos no destructivos
8.5. Análisis y prevención de fallos

En los Capítulos 6 y 7 se vieron numerosos ejemplos de fallo en materiales para ingeniería. A temperatura ambiente, las aleaciones metálicas y los polímeros sometidos a cargas superiores a su límite elástico pueden sufrir rotura tras un periodo de deformación plástica no lineal. Los cerámicos y vidrios frágiles rompen típicamente tras experimentar únicamente deformación elástica, sin deformación plástica. La fragilidad inherente a los cerámicos y vidrios, unida a su empleo de manera común a temperatura elevada, convierten al choque térmico en un aspecto importante. Durante el servicio continuado a temperatura elevada, cualquier material puede fallar al alcanzar su deformación límite de fluencia.

En este capítulo se abordarán otros modos de fallo de los materiales. En caso de aplicación súbita de tensiones sobre materiales con defectos preexistentes, la medida de la *energía de impacto* se corresponde con la tenacidad, o área bajo la curva tensión-deformación. Al representar la energía de impacto en función de la temperatura se observa que, para los metales bcc, existe una *temperatura de transición dúctil-frágil* característica, por debajo de la cual un material que en otras circunstancias sería dúctil, falla catastróficamente de forma frágil.

El análisis general del fallo de los materiales estructurales con defectos preexistentes se conoce como *mecánica de fractura*. La propiedad clave del material relacionada con la mecánica de fractura es la *tenacidad de fractura*, que es alta para materiales como el caso de aceros utilizados en depósitos a presión, y baja en el caso de materiales frágiles, como los cerámicos y vidrios.

En condiciones de carga cíclica, aleaciones metálicas y polímeros de ingeniería que en otras circunstancias serían dúctiles, pueden fallar por un mecanismo frágil, fenómeno que se conoce con el nombre de *fatiga*. Los cerámicos y vidrios pueden exhibir *fatiga estática* sin necesidad de ser sometidos a cargas cíclicas, debido a reacciones químicas con la humedad atmosférica.

Los *ensayos no destructivos*, para la evaluación de materiales de ingeniería sin perjudicar o limitar su posterior utilización, constituyen una tecnología importante para identificar defectos microestructurales. Dado que dichos defectos, entre los que se incluyen grietas superficiales e internas, desempeñan un papel fundamental en el fallo de los materiales, la evaluación no destructiva es un componente crítico de los programas de análisis y prevención de fallos. El *análisis de fallos* puede definirse como el estudio sistemático de la naturaleza de los distintos modos de fallo de los materiales. La *prevención de fallos*, relacionada con el aspecto anterior, consiste en aplicar los conocimientos proporcionados por el análisis de fallos para evitar desastres futuros.

8.1. ENERGÍA DE IMPACTO

En la Sección 6.4 se vio que la dureza es análoga a la resistencia que se mide a través del ensayo de tracción. La **energía de impacto** (energía absorbida en el impacto), o energía necesaria para romper una probeta normalizada sometida a una carga de impacto, es una analogía similar de la tenacidad. La forma más común de

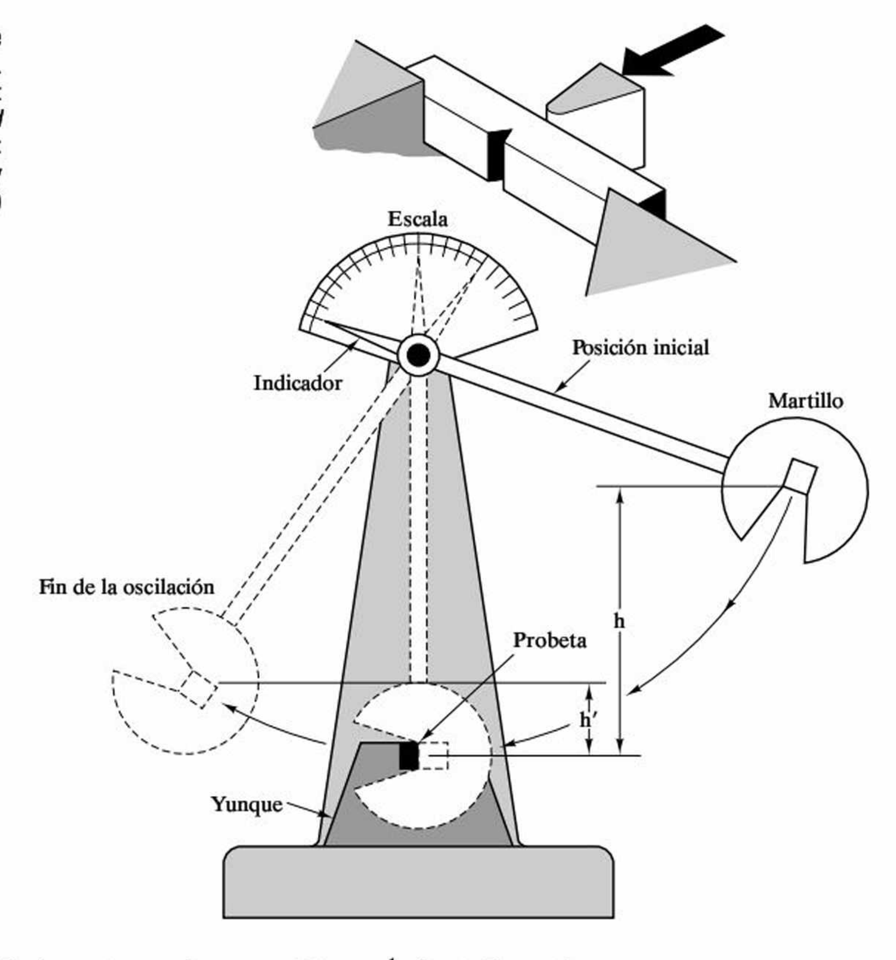


Figura 8.1. Ensayo Charpy de energía absorbida por impacto. (De H. W. Hayden, W. G. Moffatt y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 3: *Mechanical Behaviour*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1965.)

medir en laboratorio la energía de impacto es el **ensayo Charpy**[1], ilustrado en la Figura 8.1. El principio en que se basa este ensayo es sencillo. La energía necesaria para romper la probeta se calcula a partir de la diferencia entre la altura inicial y final del péndulo giratorio. Para poder controlar el proceso de rotura, se mecaniza una entalla, con el objetivo de producir concentración de tensiones, en la cara de la probeta sometida a la máxima tensión de tracción. El resultado neto del ensayo consiste en someter la muestra a deformación elástica, deformación plática y rotura, en una rápida sucesión. Aunque suceden rápidamente, los mecanismos de deformación relacionados son los mismos que los asociados al ensayo de tracción en el mismo material. El impulso de carga aplicado debe aproximarse al rango de la balística sin alcanzar el punto a partir del cual entran en juego mecanismos de deformación radicalmente distintos.

En realidad, el ensayo Charpy completa rápidamente un ensayo de tracción. La energía de impacto obtenida a partir del ensayo Charpy se puede correlacionar con

[1] Augustin Georges Albert Charpy (1865-1945), metalurgista francés. Habiendo estudiado química, Charpy fue uno de los metalurgistas pioneros en Francia, y fue muy productivo en este campo. Desarrolló el primer horno de resistencia de platino y el acero al silicio que se emplea de forma rutinaria en los equipos eléctricos modernos, así como el ensayo de impacto que lleva su nombre.

el área total encerrada bajo la curva tensión-deformación (es decir, la tenacidad). La Tabla 8.1 proporciona los datos de energía de impacto obtenidos mediante el ensayo Charpy para las aleaciones de la Tabla 6.1. En general, cabe esperar que las aleaciones con valores altos tanto de resistencia ($R_{p0.2}$ y R_m) como de ductilidad (porcentaje de alargamiento a rotura) presenten valores elevados de energía absorbida en el impacto. Aunque esto último resulta cierto con frecuencia, el resultado final depende de las condiciones de ensayo. Por ejemplo, el aumento de la severidad de la entalla puede dar lugar a menores valores de energía de impacto debido al efecto de la concentración de tensiones en el extremo de la entalla. La naturaleza de la concentración de tensiones en el extremo o frente de entallas y grietas se analizará en la próxima sección.

Tabla 8.1. Datos del ensayo de impacto (Charpy) para las aleaciones de la Tabla 6.1.

	Aleación	Energía de impacto [J (ft · lb)]
1.	Acero al carbono 1040	180 (133)
2.	Acero de baja aleación 8630	55 (41)
3.	c. Acero inoxidable 410	34 (25)
4.	Acero de herramientas L2	26 (19)
5.	Superaleación férrea (410)	34 (25)
6.	a. Fundición dúctil, temple	9 (7)
7.	b. Aluminio 2048, plancha	10.3 (7.6)
8.	a. Magnesio AZ31B	4.3 (3.2)
	b. Magnesio de moldeo AM100A	0.8 (0.6)
9.	a. Ti-5Al-2.5Sn	23 (17)
10.	Bronce al aluminio, 9% (aleación de cobre)	48 (35)
11.	Monel 400 (aleación de níquel)	298 (220)
13.	Aleación de soldadura 50:50 (aleación de plomo)	21.6 (15.9)
14.	Nb-1Zr (metal refractario)	174 (128)

En la Tabla 8.2 se proporcionan datos de energía de impacto para diferentes polímeros. En el caso de los polímeros, la energía de impacto suele medirse con un **ensayo Izod**[2] en lugar de un ensayo Charpy. Estos dos ensayos normalizados se diferencian principalmente en la configuración de la probeta entallada. La temperatura a la que se realiza el ensayo es también un factor determinante. Las aleaciones con red cúbica centrada en las caras (fcc) muestran generalmente modos de rotura dúctil en el ensayo Charpy, y las aleaciones con red hexagonal compacta (hcp) son, por lo general, frágiles (Figura 8.2). Sin embargo, las aleaciones con red cúbica centrada en el cuerpo (bcc) muestran una variación importante del modo de rotura con la temperatura. En general, fallan de forma frágil a temperaturas relativamente bajas y de forma dúctil a temperaturas relativamente altas. La Figura 8.3 muestra este comportamiento para dos series de aceros de bajo contenido en car-

[2] E. G. Izod, «Testing Brittleness of Steels», *Engr. 25* (septiembre 1903).

Tabla 8.2. Datos del ensayo de impacto (Izod) para distintos polímeros.

Polímero	Energía de impacto [J (ft · lb)]
Polímeros de uso general	
Polietileno	
Alta densidad	1.4-16 (1-12)
Baja densidad	22 (16)
Policloruro de vinilo	1.4 (1)
Polipropileno	1.4-15 (1-11)
Poliestireno	0.4 (0.3)
Poliésteres	1.4 (1)
Acrílicos	0.7 (0.5)
Poliamidas (nylon 66)	1.4 (1)
Celulósicos	3-11 (2-8)
Polímeros de ingeniería	
ABS	1.4-14 (1-10)
Policarbonatos	19 (14)
Acetales	3 (2)
Politetrafluoretileno (teflón)	5 (4)
Termoestables	
Fenólicas (fenolformaldehído)	0.4 (0.3)
Urea-melamina	0.4 (0.3)
Poliésteres	0.5 (0.4)
Epoxy	1.1 (0.8)

Fuente: De las colecciones de datos en R. A. Flinn y P. K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 2nd ed., Houghton Mifflin Company, Boston, MA, 1981; M. F. Ashby y D. R. H. Jones, *Engineering Materials*, Pergamon Press, Inc., Elmsford, NY, 1980; y *Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics*.

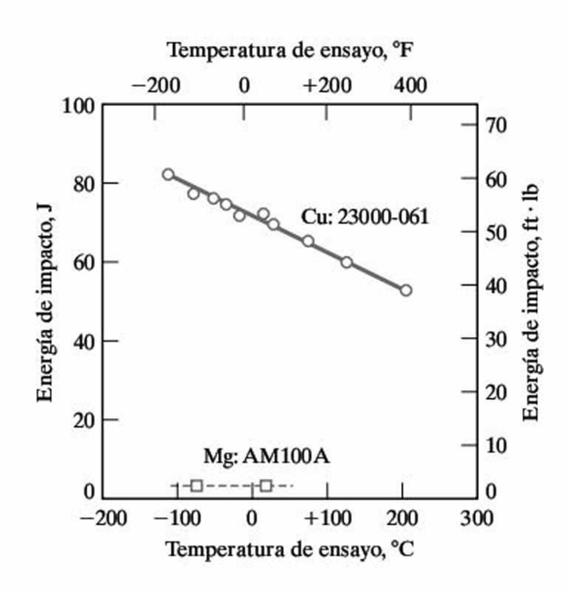
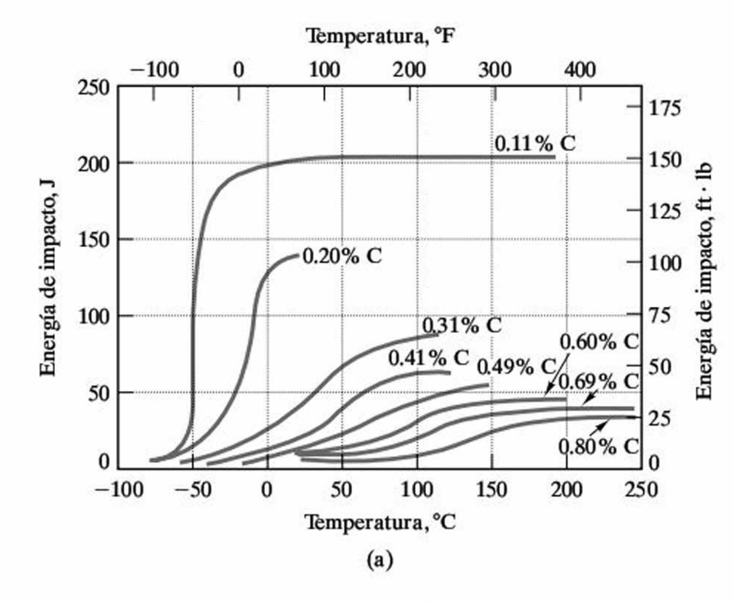


Figura 8.2. La energía de impacto en el caso de una aleación fcc dúctil (cobre C23000-061, «latón rojo») es, por lo general, elevada en un amplio intervalo de temperatura. Por el contrario, la energía absorbida en el impacto en el caso de una aleación hcp frágil (magnesio AM100A) es, generalmente, baja dentro del mismo intervalo. (De *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 2, American Society for Metals, Metals Park. OH, 1979.)



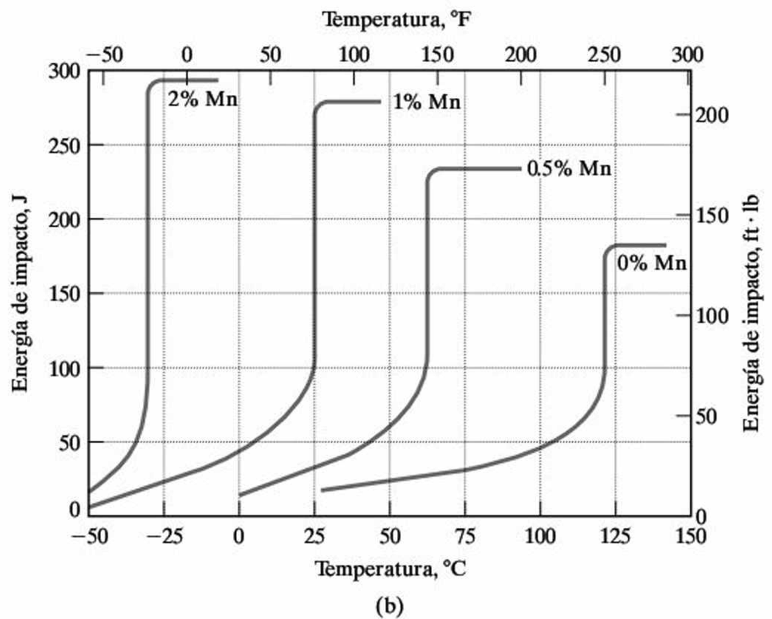
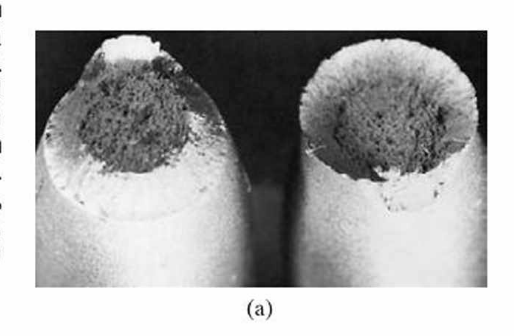
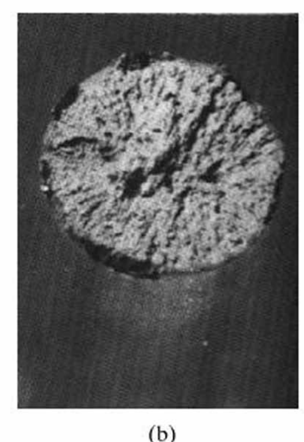


Figura 8.3. Variación de la temperatura de transición dúctil-frágil con la composición de la aleación. (a) Energía de impacto Charpy con entalla en forma de V frente a temperatura para aceros con bajo contenido en carbono con varios niveles de carbono (en porcentaje en peso). (b) Energía de impacto Charpy con entalla en forma de V frente a temperatura para aleaciones Fe-Mn-0.05C con varios contenidos de Mn (en porcentaje en peso). (De *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 1, American Society for Metals, Metals Park. OH, 1978.)

bono. La transición dúctil-frágil en las aleaciones bcc puede considerarse como una manifestación del movimiento más lento de las dislocaciones en este tipo de aleaciones comparado con el correspondiente a las aleaciones fcc y hcp. (En los metales bcc, el deslizamiento tiene lugar sobre planos no compactos.) El aumento del límite elástico junto con la disminución de la velocidad de las dislocaciones a temperaturas decrecientes conducen, eventualmente, a la rotura frágil. La superficie de rotura correspondiente a un fallo dúctil a alta temperatura vista al microscopio presenta una apariencia de cráteres o cúpulas, con numerosas proyecciones de metal deformado en forma de copa, mientras que la rotura frágil se caracteriza por superficies de descohesión o clivaje (Figura 8.4). Cerca de la temperatura de



(a)



(b)

Figura 8.4. (a) Típica superficie de «copa y cono» de rotura dúctil. La rotura se origina cerca del centro y se extiende hacia el exterior dejando una apariencia de cráteres. Cerca de la superficie el estado de tensión cambia de tracción a cortadura, y la rotura continúa a, aproximadamente, 45°. (De *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 12, ASM International, Metals Parkn OH, 1987.) (b) Típica superficie de descohesión correspondiente a una rotura frágil. (De *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 11, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986.)

transición entre el comportamiento frágil y dúctil, la superficie de rotura presenta una apariencia mixta. La **temperatura de transición dúctil-frágil** es de gran importancia en la práctica. Una aleación que presente este comportamiento pierde tenacidad y da lugar a un fallo catastrófico por debajo de su temperatura de transición. Debido a que un gran porcentaje de los aceros estructurales forman parte del grupo de las aleaciones bcc, la temperatura de transición dúctil-frágil resulta ser un criterio de diseño de gran importancia. La temperatura de transición puede estar comprendida aproximadamente entre -100 y $+100\,°C$, dependiendo de la composición de la aleación y de las condiciones del ensayo. Debido a este fenómeno los barcos Liberty sufrieron varios fallos desastrosos durante la Segunda Guerra Mundial. Algunos de ellos se partieron literalmente por la mitad. Los aceros de bajo contenido en carbono, que eran dúctiles en los ensayos de tracción a temperatura ambiente, se volvieron frágiles al ser expuestos a las bajas temperaturas del océano. La Figura 8.3 muestra cómo la composición de la aleación puede desplazar acusadamente la temperatura de transición. Estos datos son una referencia de gran importancia para la selección de material.

EJEMPLO 8.1

Se debe emplear una aleación Fe-Mn-0.05 C enfriada en horno en un diseño estructural que puede ser sometido a temperaturas de servicio incluso tan bajas como 0 °C. Sugiérase un contenido de Mn apropiado para esta aleación.

SOLUCIÓN

La Figura 8.3 proporciona la guía específica que se requiere para resolver este problema. Una aleación con un 1 por ciento de Mn es relativamente frágil a 0 °C, mientras que una aleación con 2 por ciento de Mn es muy dúctil. Por consiguiente, una elección segura (basada únicamente en consideraciones de tenacidad con entalla) sería

$$\text{contenido en Mn} = 2\%.$$



PROBLEMA 8.1

Determínese el contenido en carbono necesario para asegurar que un acero al carbono será relativamente dúctil hasta 0 °C. (*Véase* el Ejemplo 8.1.) **(Recuérdese que la solución a todos los problemas propuestos en cada capítulo se incluye en los CD-ROM que acompañan al libro).**

8.2. TENACIDAD DE FRACTURA

En años recientes, se ha invertido un gran esfuerzo en la cuantificación de la naturaleza de los fallos de los materiales tales como los desastres de los barcos Liberty recién descritos. El término **mecánica de fractura** ha venido a significar el análisis general del fallo de materiales estructurales con defectos preexistentes. Es un extenso campo objeto de mucha investigación activa. Este estudio se centrará en una propiedad del material que es el parámetro de la mecánica de fractura más ampliamente utilizado. La **tenacidad de fractura** se representa por el símbolo K_{IC}, y es el valor crítico del factor de intensidad de tensiones en el frente de una grieta necesario para producir el fallo catastrófico bajo una carga uniaxial. El subíndice «I» hace referencia a una carga *modo I* (uniaxial) y «C» hace referencia a *crítico*. Un ejemplo sencillo del concepto de tenacidad de fractura se encuentra al inflar un globo con un pequeño agujero. Cuando la presión interna del globo alcanza un valor crítico, se origina el fallo catastrófico en el agujero (esto es, el globo estalla). En general, el valor de la tenacidad de fractura viene dado por

$$K_{IC} = Y\sigma_f\sqrt{\pi a}, \tag{8.1}$$

donde Y es un factor geométrico adimensional de orden de la unidad, σ_f es la tensión total aplicada en el momento de la rotura y a es la longitud de una grieta superficial (o la mitad de la longitud de una grieta interna). La tenacidad de fractura (K_{IC}) tiene unidades de MPa $\sqrt{\text{m}}$. La Figura 8.5 muestra un ensayo típico para medir K_{IC}, y la Tabla 8.3 proporciona los valores correspondientes a diversos materiales. Debe tenerse en cuenta que K_{IC} está asociada a condiciones de deformación plana, en las que el ancho de la probeta (Figura 8.5) es relativamente grande en comparación con la dimensión de la entalla. En el caso de probetas delgadas (condiciones de *tensión plana*), la tenacidad de fractura se denomina K_C y es función del espesor de la probeta. Cuando el espesor es $\geqslant 2.5\ (K_{IC}/R_{p0.2})^2$, generalmente prevalecen las condiciones de deformación plana.

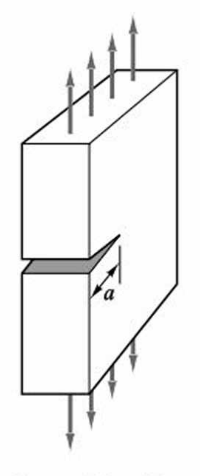


Figura 8.5. Ensayo de tenacidad de fractura.

El concepto microscópico de tenacidad indicado por K_{IC} es coherente con el que ponen de manifiesto las medidas macroscópicas de los ensayos de tracción e impacto. Los materiales muy frágiles, con poca o ninguna capacidad de deformación plástica en las vecindades del frente de una grieta, tienen valores bajos de K_{IC} y pueden sufrir fallos catastróficos. Por el contrario, las aleaciones de elevada ductilidad pueden experimentar una deformación plástica importante previa a la rotura tanto a escala microscópica como a escala macroscópica. La principal finalidad

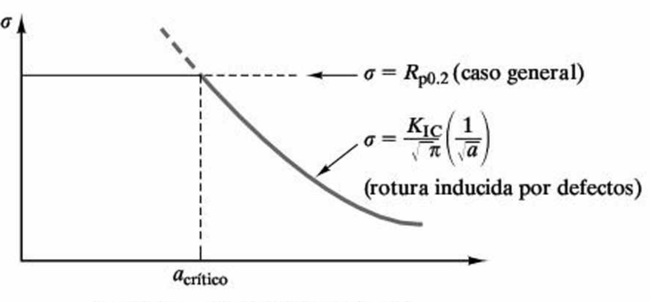


Figura 8.6. Representación de la tensión en función del tamaño de defecto para el material de un depósito a presión, en el que, para tamaños de defecto a, inferiores a un tamaño crítico, $a_{crítico}$, el fallo se produce según el caso general con deformación plástica previa, mientras que en el caso de defectos con un tamaño superior a $a_{crítico}$, tiene lugar un fallo catastrófico por rotura rápida.

de la mecánica de fractura dentro de la metalurgia consiste en la caracterización de aleaciones con valores medios de ductilidad que pueden experimentar un fallo catastrófico por debajo de su límite elástico debido al efecto de concentración de tensiones en los defectos estructurales. Al diseñar depósitos a presión, por ejemplo, es conveniente representar la tensión de trabajo (relacionada con la presión de trabajo) en función del tamaño de defecto. [Normalmente es posible asegurar que no existen en el material defectos con un tamaño por encima de uno dado mediante un cuidadoso programa que incluya técnicas de inspección no destructiva (*véase* la Sección 8.4).] En la Sección 6.1 se trató el comportamiento general de un material al ser sometido a carga (independiente de los defectos). La Ecuación 8.1 describe la **rotura inducida por defectos**. Tomando en esa ecuación Y igual a 1, se obtiene la gráfica esquemática de la Figura 8.6. Un aspecto práctico importante en relación con este gráfico es que el fallo en el caso general está precedido por una deformación observable, mientras la rotura inducida por defectos ocurre rápidamente, sin previo aviso. En consecuencia, a menudo se la denomina **rotura rápida**.

Se han hecho grandes progresos para aumentar la tenacidad de fractura y, por tanto, el rango de aplicación de los cerámicos estructurales. En la Figura 8.7 se

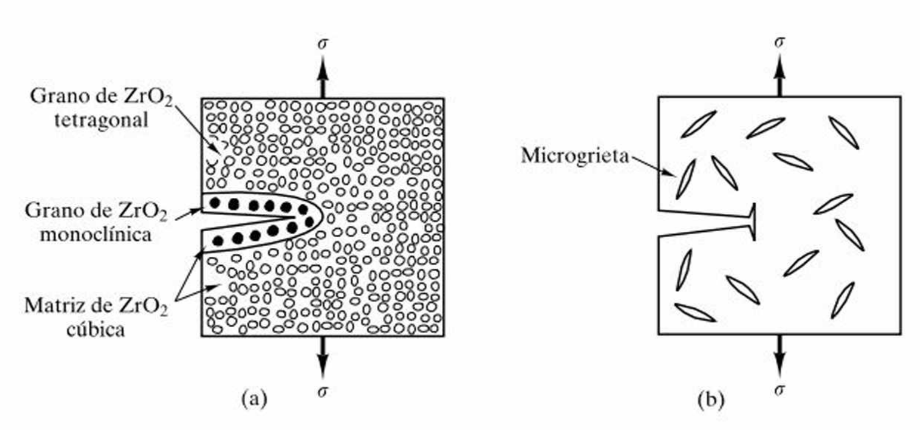


Figura 8.7. Dos mecanismos para aumentar la tenacidad de fractura de los cerámicos frenando el avance de la grieta. (a) Aumento de la tenacidad por transformación de fase en la circona parcialmente estabilizada, que implica la transformación inducida por tensión de los granos tetragonales a una estructura monoclínica, con un mayor volumen específico. El resultado es una expansión local del material en el borde de la grieta, que comprime esa zona y origina tensiones residuales de compresión. (b) Las microgrietas producidas durante la fabricación del cerámico pueden frenar el avance de la punta de la grieta.

presentan dos técnicas microestructurales para elevar significativamente la tenacidad de fractura. En la Figura 8.7a se muestra el mecanismo de **aumento de la tenacidad por transformación de fase** en el caso de la circona parcialmente estabilizada (PSZ). La clave para conseguir el aumento de tenacidad es tener partículas de circona tetragonal en una matriz de circona cúbica. La propagación de una grieta crea un campo local de tensiones que induce la transformación de las partículas de circona tetragonal que se encuentran en la vecindad, en una circona monoclínica. El volumen específico ligeramente superior de la fase monoclínica produce una carga local efectiva de compresión, que «cierra» la grieta, impidiendo su avance. Otra técnica empleada para detener el avance de las grietas corresponde a la Figura 8.7b. Es posible bloquear el extremo de una grieta que avanza a través de una serie de microgrietas producidas a propósito mediante tensiones internas durante el procesado del cerámico, que producen el embotamiento de la grieta, al hacerla más roma. La expresión de Griffith (Ecuación 6.1) indica que un mayor radio en la punta de la grieta puede reducir de una forma sustancial la tensión local en esa zona. En el Capítulo 14 se verá otra técnica, relacionada con los materiales compuestos de matriz cerámica, que implica el refuerzo con fibras.

La ausencia de deformación plástica a escala macroscópica (curva tensión-deformación) en los cerámicos y vidrios tradicionales, coincide con una ausencia similar a escala microscópica. Esto se ve reflejado en los bajos valores característicos de la tenacidad de fractura para los cerámicos y vidrios tradicionales, como se muestra en la Tabla 8.3 ($K_{IC} \leqslant 5$ MPa $\sqrt{m}$). La mayoría de los valores de K_{IC} son menores que los proporcionados para los metales más frágiles. Sólo la tenacidad de la PSZ incrementada por transformación de fase, desarrollada recientemente, es competitiva frente a las aleaciones metálicas con una tenacidad de fractura moderada. En el Capítulo 14 se presentarán mayores aumentos de la tenacidad de fractura en materiales compuestos de matriz cerámica.

EJEMPLO 8.2

Un acero de alta resistencia tiene un límite elástico de 1460 MPa y una K_{IC} de 98 MPa $\sqrt{m}$. Calcúlese el tamaño de una grieta superficial que conduciría a un fallo catastrófico para una tensión aplicada de 1/2 $R_{p0.2}$.

SOLUCIÓN

Se puede utilizar la Ecuación 8.1 siempre que se sea consciente de que se está suponiendo un caso ideal en condiciones de deformación plana. A falta de información específica acerca de la geometría, no hay otro remedio que hacer $Y = 1$. Dentro de estas limitaciones se puede calcular

$$K_{IC} = Y\sigma_f\sqrt{\pi a}.$$

Con $Y = 1$ y $\sigma_f = 0.5\ R_{p0.2}$,

$$K_{IC} = 0.5\ R_{p0.2}\sqrt{\pi a},$$

o

$$a = \frac{1}{\pi}\frac{K_{IC}^2}{(0.5\ R_{p0.2})^2} = \frac{1}{\pi}\frac{98\ \text{MPa}\sqrt{\text{m}})^2}{[0.5\ (1460\ \text{MPa})]^2} = 5.74 \times 10^{-3}\ \text{m} = 5.74\ \text{mm}.$$

Tabla 8.3. Valores típicos de tenacidad de fractura (K_{IC}) para distintos materiales.

Material	K_{IC} (MPa $\sqrt{m}$)
Metal o aleación	
Hierro dulce	140
Acero con contenido medio en carbono	51
Aceros para rotor (A533; Discalloy)	204-214
Aceros para depósitos a presión (HY130)	170
Aceros de alta resistencia (HSS)	50-154
Fundición	6-20
Metales puros dúctiles (por ejemplo, Cu, Ni, Ag, Al)	100-350
Be (metal hcp frágil)	4
Aleaciones de aluminio (alta resistencia-baja resistencia)	23-45
Aleaciones de titanio (Ti-6Al-4V)	55-115
Cerámico o vidrio	
Circona parcialmente estabilizada	9
Porcelana eléctrica	1
Alúmina	3-5
Magnesia	3
Cemento/hormigón, sin reforzar	0.2
Carburo de silicio	3
Nitruro de silicio	4-5
Vidrio sódico	0.7-0.8
Polímero	
Polietileno	
Alta densidad	2
Baja densidad	1
Polipropileno	3
Poliestireno	2
Poliésteres	0.5
Poliamidas (nylon 66)	3
ABS	4
Policarbonatos	1.0-2.6
Epoxy	0.3-0.5

Fuente: Datos de M. F. Ashby y D. R. H. Jones, *Engineering Materials-An Introduction to Their Properties and Applications*, Pergamon Press, Inc., Elmsford, NY, 1980; GTE Laboratories, Waltham, MA; y *Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics*.

EJEMPLO 8.3

Suponiendo que una inspección de control de calidad puede asegurar que una pieza de un cerámico estructural no posee defectos con un tamaño superior a 25 μm, calcúlese la máxima tensión de servicio posible en el caso de **(a)** SiC y **(b)** circona parcialmente estabilizada.

SOLUCIÓN

A falta de información más específica, se tratará como un problema general de mecánica de fractura, empleando la Ecuación 8.1 con $Y = 1$, en cuyo caso

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi a}}$$

Se supone que la máxima tensión de servicio será la tensión de fractura para una pieza con un tamaño de defecto $a = 25\ \mu m$. Los valores de K_{IC} están dados en la Tabla 8.3.

(a) Para el SiC,

$$\sigma_f = \frac{3\ \text{MPa}\sqrt{\text{m}}}{\sqrt{\pi \times 25 \times 10^{-6}\ \text{m}}} = 339\ \text{MPa}.$$

(b) Para la PSZ,

$$\sigma_f = \frac{9\ \text{MPa}\sqrt{\text{m}}}{\sqrt{\pi \times 25 \times 10^{-6}\ \text{m}}} = 1020\ \text{MPa}.$$

PROBLEMA 8.2

¿Cuál es el tamaño de grieta necesario para producir un fallo catastrófico en la aleación del Ejemplo 8.2 a **(a)** 1/3 $R_{p0.2}$ y **(b)** 3/4 $R_{p0.2}$?

PROBLEMA 8.3

En el Ejemplo 8.3, se calculó la tensión máxima de servicio para dos cerámicos estructurales basándose en la aseveración de que no existían defectos con un tamaño mayor de 25 μm. Repítanse los cálculos suponiendo que un programa de inspección más económico sólo puede garantizar la detección de defectos con un tamaño superior a 100 μm.

8.3. FATIGA

Hasta este punto, se ha caracterizado el comportamiento mecánico de los metales bajo la aplicación de una carga única, tanto de forma lenta (por ejemplo, el ensayo de tracción) como rápidamente (por ejemplo, el ensayo de impacto). Muchas aplicaciones estructurales llevan asociada una carga cíclica en lugar de estática, por lo que se plantea un nuevo problema. La **fatiga** es el fenómeno general de fallo del material tras varios ciclos de aplicación de un nivel de tensión inferior a la resistencia a tracción (Figura 8.8). La Figura 8.9 muestra un ensayo común a nivel de laboratorio para someter rápidamente una probeta a carga cíclica con un nivel de tensión predeterminado. En la Figura 8.10 se presenta una **curva de fatiga** típica. Esta representación gráfica de la tensión (S) frente al número de ciclos (N) en

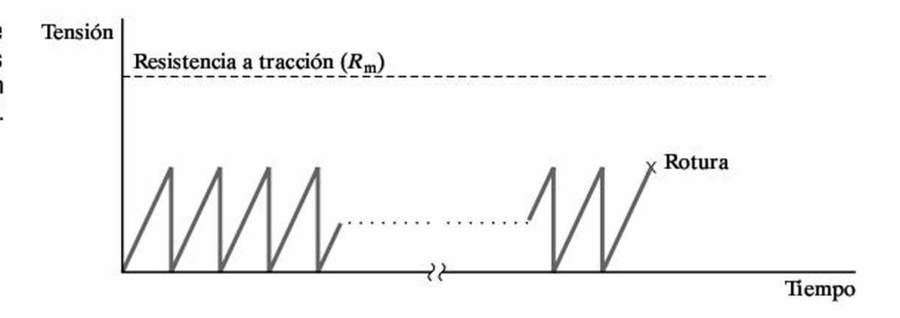


Figura 8.8. La fatiga se corresponde con la rotura frágil de una aleación tras un total de *N* ciclos bajo una tensión inferior a su resistencia a tracción.

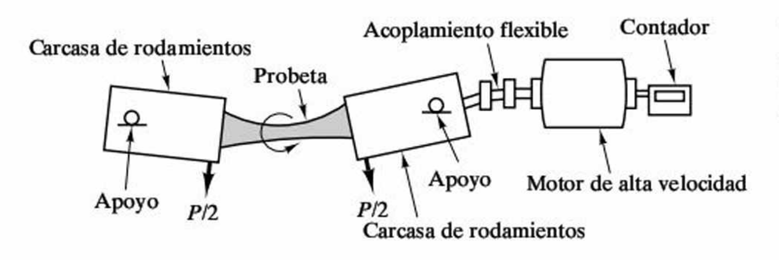


Figura 8.9. Ensayo de fatiga. (De C. A. Keyser, *Materials Science in Engineering*, 4th ed., Charles E. Merrill Publishing Company, Columbus, OH, 1986.)

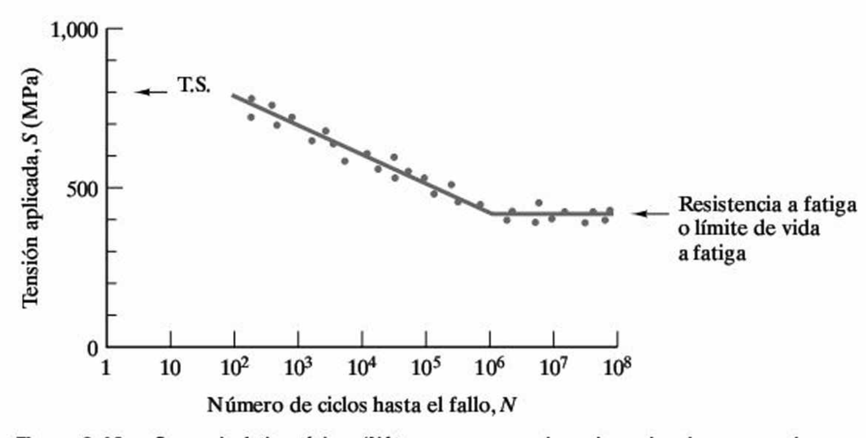


Figura 8.10. Curva de fatiga típica. (Nótese que se requiere el empleo de una escala logarítmica en el eje horizontal.)

escala logarítmica para una tensión dada, también se denomina *curva S-N*. Los datos indican que, mientras que el material puede soportar una tensión de 800 MPa (R_m) en una única aplicación ($N = 1$), rompe después de 10 000 aplicaciones ($N = 10^4$) con una tensión inferior a 600 MPa. La razón para esta pérdida de resistencia es algo refinada. La Figura 8.11 muestra cómo la aplicación reiterada de tensión puede producir deformación plástica local en la superficie del metal, manifestándose eventualmente en forma de discontinuidades acusadas (extrusiones e intrusiones). Estas intrusiones, una vez formadas, continúan su crecimiento en forma de grietas, reduciendo la capacidad del material para soportar la carga y favoreciendo la concentración de tensiones (*véase* la sección precedente).

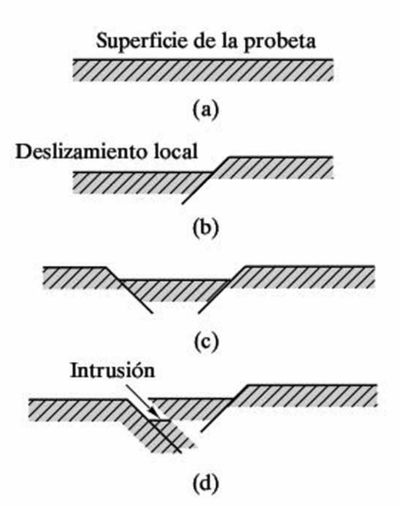


Figura 8.11. Ilustración de cómo la aplicación repetitiva de tensión puede dar lugar a deformación plástica localizada en la superficie de la aleación, para conducir, finalmente, a la formación de agudas discontinuidades.

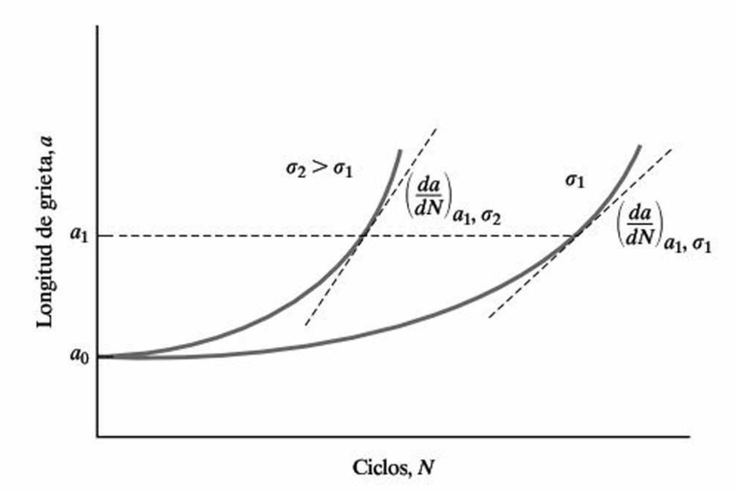


Figura 8.12. Crecimiento de grieta en función del número de ciclos de tensión, *N*, para dos niveles de tensión diferentes. Obsérvese que, para un nivel de tensión dado, la velocidad de crecimiento de grieta, *da/dN*, aumenta al hacerlo la longitud de la grieta y que, para una longitud de grieta dada, como a_1, la velocidad de crecimiento de grieta aumenta significativamente al aumentar la magnitud de las tensiones.

El estudio de las cargas cíclicas desde el punto de vista de la mecánica de fractura proporciona una comprensión cuantitativa de la naturaleza del crecimiento de grieta. Concretamente, el crecimiento de la grieta continúa hasta que la longitud de grieta alcanza un valor crítico, según se define en la Ecuación 8.1 y en la Figura 8.6.

Con niveles de tensión bajos o para tamaños de grieta pequeños, las grietas preexistentes no crecen durante la aplicación de cargas cíclicas. La Figura 8.12 muestra cómo, una vez que la tensión supera un valor umbral, la longitud de grieta aumenta, según indica la pendiente de la curva (da/dN), que se corresponde con la velocidad de crecimiento de grieta. En la Figura 8.12 también puede verse que, para un nivel dado de tensión, la velocidad de crecimiento de grieta aumenta al hacerlo la longitud de la grieta y, para una longitud de grieta dada, la velocidad de crecimiento de grieta aumenta significativamente al hacerlo la magnitud de las tensiones. El crecimiento global de una grieta de fatiga es función del factor de intensidad de tensiones, K, como se muestra en la Figura 8.13. En dicha figura, la zona I se corresponde con la ausencia de crecimiento de grieta mencionada anteriormente y está relacionada con cargas bajas y/o grietas pequeñas. La zona II responde a la relación

$$(da/dN) = A(\Delta K)^m. \qquad \textbf{(8.2)}$$

donde A y m son parámetros del material que dependen del ambiente, de la frecuencia del ensayo y de la relación entre la tensión mínima y máxima aplicada, y donde ΔK es el intervalo de valores del factor de intensidad de tensiones en la punta de la grieta. Teniendo en cuenta la Ecuación 8.1,

$$\Delta K = K_{\max} - K_{\min} = Y\sigma\sqrt{\pi a} = Y(\sigma_{\max} - \sigma_{\min})\sqrt{\pi a}. \qquad \textbf{(8.3)}$$

En las Ecuaciones 8.2 y 8.3 debe tenerse en cuenta que K es el **factor de concentración de tensiones**, más general que el valor específico de la tenacidad de fractura, K_{IC}, y N es el número de ciclos asociado con una longitud de grieta dada previa al fallo, en lugar del número de ciclos hasta el fallo a fatiga asociado a una

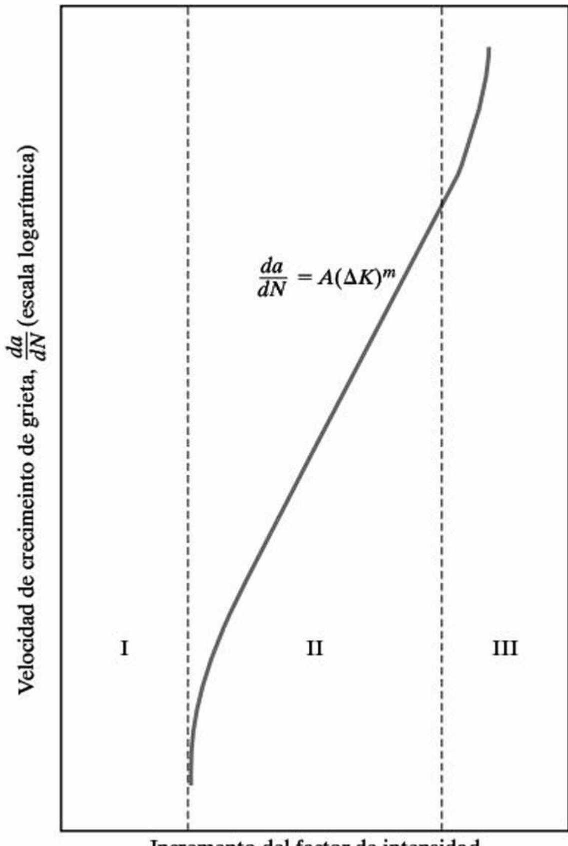


Figura 8.13. Relación logarítmica entre la velocidad de crecimiento de grieta, *da/dN*, y el incremento del factor de intensidad de tensiones, ΔK. La zona I corresponde a la no propagación de grietas por fatiga. La zona II responde a una relación lineal entre log (*da/dN*) y log (ΔK). La zona III representa el crecimiento inestable de grieta previo al fallo catastrófico.

curva *S-N*. En la Figura 8.13, la Ecuación 8.2 implica una relación lineal entre el logaritmo de la velocidad de crecimiento de grieta, da/dN, y el incremento del factor de intensidad de tensiones, ΔK, siendo m la pendiente de la recta. Típicamente, los valores de m están comprendidos entre 1 y 6. La zona III se corresponde con el crecimiento acelerado de la grieta previo a la rotura rápida.

La superficie de rotura resultante tiene una apariencia característica, que se muestra en la Figura 8.14. La zona más lisa de la superficie presenta una apariencia conocida como *playas de fatiga*. Las líneas concéntricas que se observan en ella son la huella del crecimiento lento y cíclico de la grieta desde una intrusión superficial. La zona granular de la superficie de rotura se identifica con la propagación rápida de la grieta en el instante en que tiene lugar el fallo catastrófico. Incluso en el caso de materiales normalmente dúctiles, el fallo por fatiga puede tener lugar mediante mecanismos característicamente frágiles.

La Figura 8.10 mostraba que la pérdida de resistencia con el aumento del número de ciclos alcanza un límite. Esta **resistencia a la fatiga**, o *límite de vida a fatiga*, es característica de las aleaciones férreas. Las aleaciones no férreas tienden a no tener un límite tan diferenciado, aunque la velocidad de pérdida de resistencia disminuye con N (Figura 8.15). En la práctica, la resistencia a la fatiga de una aleación no férrea se define como el valor de la resistencia tras un gran número

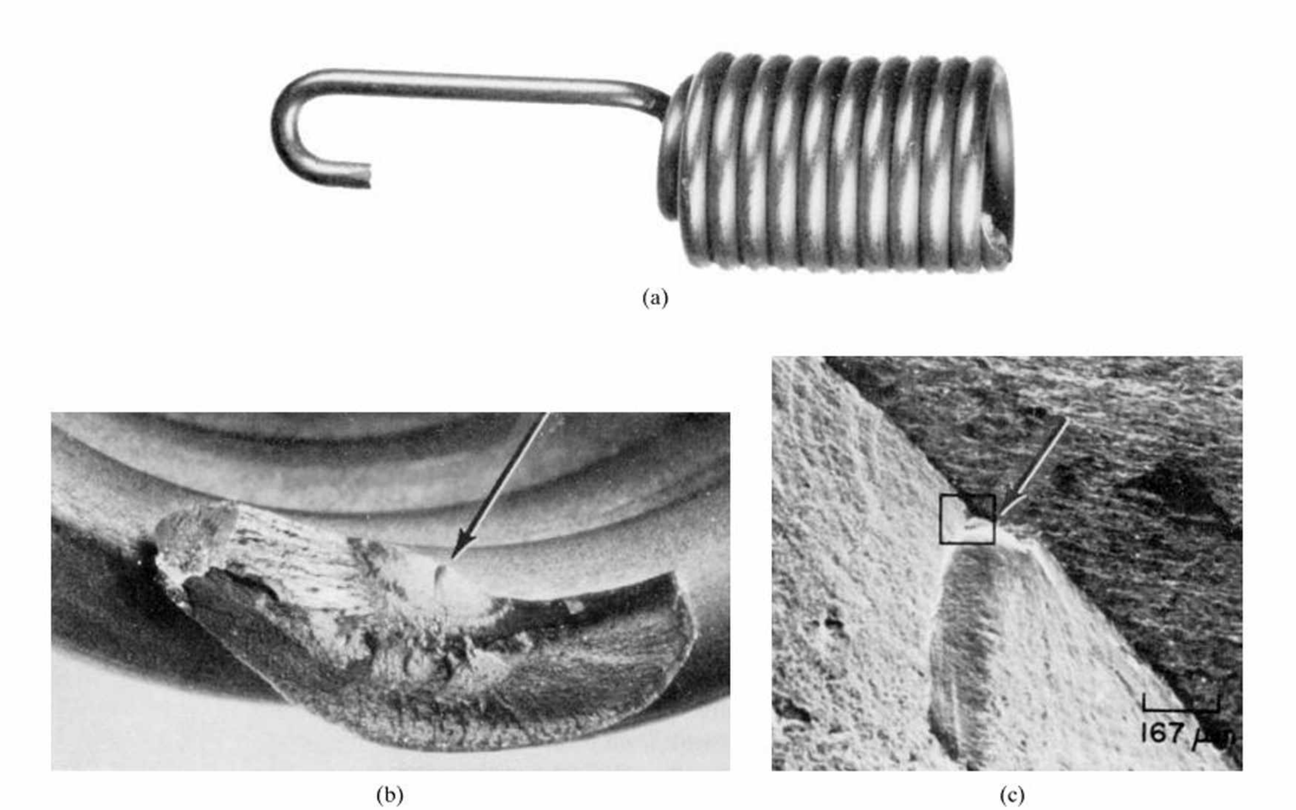
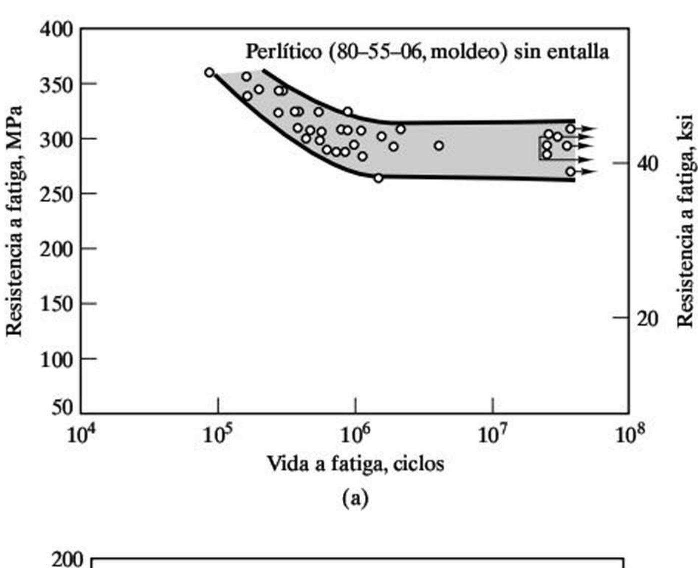


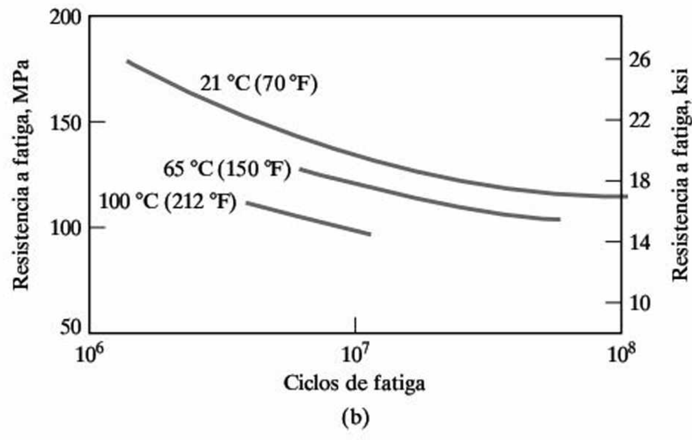
Figura 8.14. Superficie característica de rotura por fatiga. (a) Fotografía del muelle de control de una válvula de estrangulación de un avión ($1\frac{1}{2}\times$) roto por fatiga después de 274 h de servicio. La aleación es acero inoxidable 17-7PH. (b) Micrografía óptica (10 ×) del inicio de la rotura (flecha) y la región plana adyacente, que contiene una serie de líneas concéntricas que son un registro del crecimiento cíclico de la grieta (una extensión de la discontinuidad superficial mostrada en la Figura 8.11). La zona granular se identifica con la propagación rápida de la grieta en el instante de la rotura. (c) Micrografía electrónica de barrido (60 ×) que muestra un mayor acercamiento al origen de la rotura (flecha) y la zona adyacente en forma de «caparazón de molusco». (De *Metals Handbook*, 8th ed., Vol. 9: *Fractography and Atlas of Fractographs*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1974.)

arbitrario de ciclos (que generalmente es $N = 10^8$, como se muestra en la Figura 8.15). La resistencia a la fatiga generalmente está comprendida entre la cuarta parte y la mitad de la resistencia a tracción, como se comprueba en la Tabla 8.4 y la Figura 8.16 para las aleaciones de la Tabla 6.1. Para una aleación dada, la resistencia a la fatiga se verá incrementada por la deformación mecánica previa (acritud) o por la reducción de las discontinuidades estructurales (Figura 8.17).

La fatiga en los metales se ha definido como la pérdida de resistencia producida por el daño microestructural generado al cargar el material cíclicamente. El fenómeno de la fatiga también se observa en los cerámicos y vidrios, pero sin carga cíclica. La explicación es que está involucrado un mecanismo químico en lugar de uno mecánico. En la Figura 8.18 se muestra el fenómeno de la **fatiga estática** en el caso de los vidrios comunes de silicato. Hay que hacer dos observaciones clave acerca de este fenómeno: (1) se presenta en ambientes que contienen agua, y (2) tiene lugar a temperaturas próximas a la ambiente. En la Figura 8.19 puede verse el papel del agua en la fatiga estática. La molécula de H_2O reacciona químicamente con la red de silicato, generando dos unidades Si-OH. Estas unidades

Figura 8.15. Comparación de curvas de fatiga para aleaciones (a) férreas y (b) no férreas. La aleación férrea es una fundición dúctil. La aleación no férrea es hilo de cobre C11000. Los datos correspondientes a la aleación no férrea no muestran un límite de vida a fatiga diferenciado; sin embargo, la tensión de fallo para $N = 10^8$ ciclos es un parámetro comparable. (De *Metals Handbook*, 9th ed., Vols. 1 y 2, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1978, 1979.)





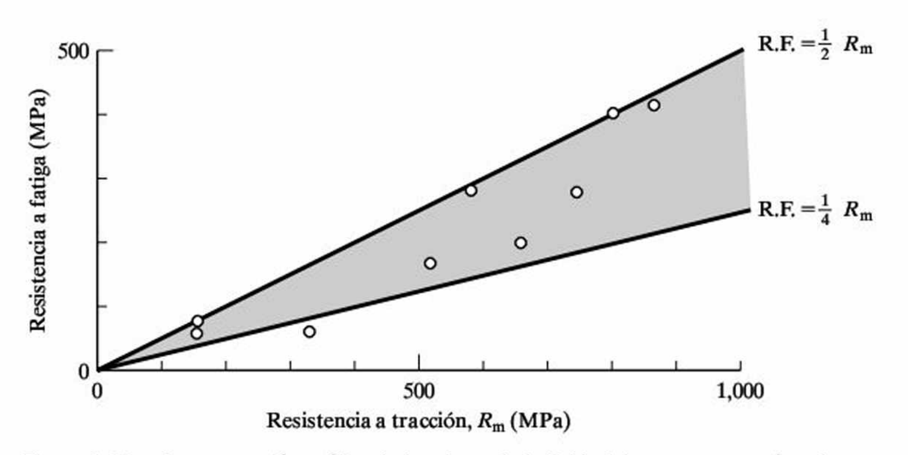


Figura 8.16. Representación gráfica de los datos de la Tabla 8.4 que muestra cómo la resistencia a fatiga está comprendida, generalmente, entre una cuarta parte y la mitad de la resistencia a la tracción.

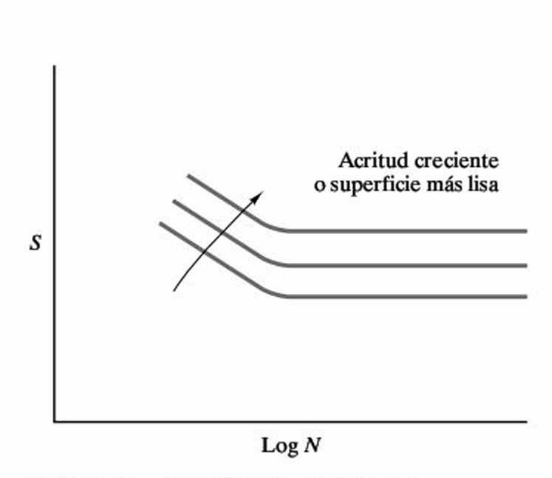


Figura 8.17. La resistencia a fatiga se ve incrementada por la deformación mecánica previa o por la reducción de discontinuidades estructurales.

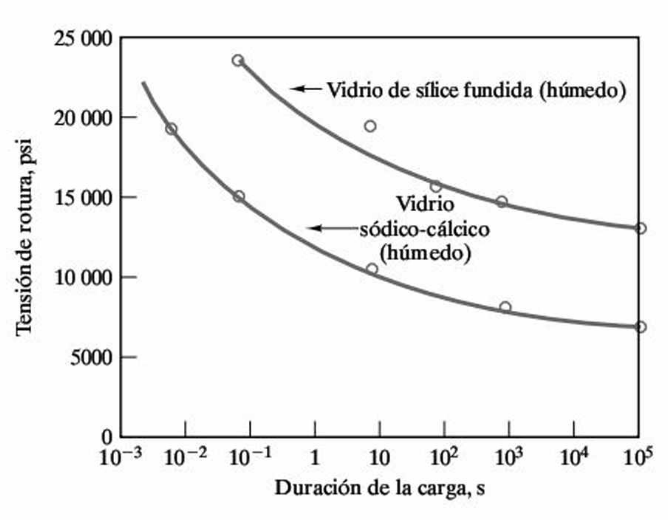


Figura 8.18. La disminución de la resistencia de los vidrios en función del tiempo de aplicación de la carga (y sin aplicación cíclica de carga) se denomina *fatiga estática*. (De W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1960.)

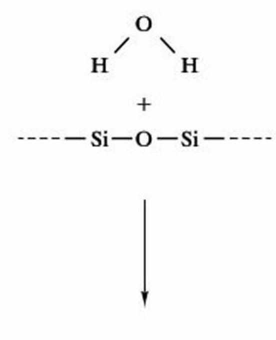


Figura 8.19. El papel del H_2O en la fatiga estática depende de su reacción con la red de silicato. Una molécula de H_2O y un segmento Si—O—Si generan dos unidades Si—OH. Esto equivale a una rotura de la red.

hidroxilo no están unidas unas a otras, lo que produce una rotura de la red del silicato. Cuando esta reacción se produce en la punta de una grieta, dicha grieta aumenta su longitud un espaciado atómico.

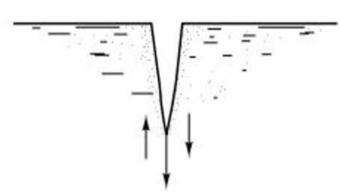
En la Figura 8.20 se comparan la fatiga cíclica en los metales y la fatiga estática en los cerámicos. Debido a la naturaleza química del mecanismo en los cerámicos y vidrios, el fenómeno se presenta predominantemente en torno a temperatura ambiente. A temperaturas relativamente altas (por encima de unos 150 °C), la reacción de obtención del hidroxilo es tan rápida que resulta difícil monitorizar los

Tabla 8.4. Comparación de la resistencia a fatiga y la resistencia a tracción (R_m) para las aleaciones de la Tabla 6.1.

Aleación	Resistencia a fatiga (MPa)	R_m (MPa)
1. Acero al carbono 1040	280	750
2. Acero de baja aleación 8630	400	800
3. a. Acero inoxidable 304		515
3. b. Acero inoxidable 304	170	
7. a. Aluminio 3003-H14	62	150
8. b. Magnesio de moldeo AM100A	69	150
9. a. Ti-5Al-2.5Sn	410	862
10. Bronce al aluminio, 9% (aleación de cobre)	200	652
11. Monel 400 (aleación de níquel)	290	579
12. Cinc AC41A	56	328

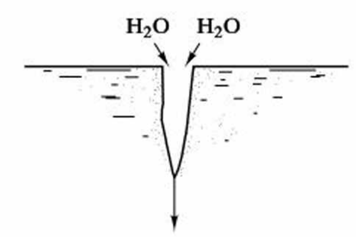
efectos. A estas temperaturas, también pueden contribuir a la fatiga estática otros factores, como la deformación viscosa. A bajas temperaturas (por debajo de −100 °C), la velocidad de la reacción para producir los radicales hidroxilo es demasiado baja para producir un efecto significativo en los periodos de tiempo considerados en la práctica. La corrosión bajo tensión y la fragilización por hidrógeno en los metales serían dos analogías a la fatiga estática, que involucran mecanismos de crecimiento de grieta en ambientes agresivos.

La fatiga en los polímeros se trata de forma similar a la fatiga en las aleaciones metálicas. Se ha visto que los polímeros de acetato presentan buena resistencia a fatiga. La Figura 8.21 recoge las curvas *S-N* para estos materiales a distintas temperaturas. El límite de fatiga en el caso de los polímeros suele darse a 10^6 ciclos en lugar de los 10^8 ciclos que se emplea comúnmente en el caso de aleaciones no férreas (por ejemplo, Figura 8.15).



Crecimiento de grieta por un mecanismo de cizalladura local

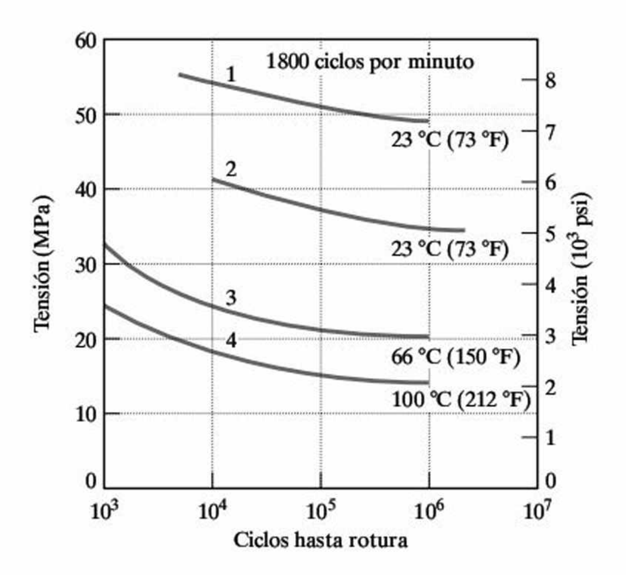
(a)



Crecimiento de grieta por rotura química de la red de óxidos

(b)

Figura 8.20. Comparación de (a) la fatiga cíclica en metales y (b) la fatiga estática en cerámicos.



1. Sólo tensión de tracción
2. Tensiones de tracción y compresión totalmente reversibles
3. Tensiones de tracción y compresión totalmente reversibles
4. Tensiones de tracción y compresión totalmente reversibles

Figura 8.21. Comportamiento a fatiga de un polímero de acetato a distintas temperaturas. (Con permiso de *Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics*.)

EJEMPLO 8.4

Sabiendo únicamente que la aleación de una pieza estructural tiene una resistencia a tracción de 800 MPa, estímese el máximo valor admisible para la tensión de servicio si se sabe que la carga aplicada será de naturaleza cíclica y que el factor de seguridad requerido es de 2.

SOLUCIÓN

Tomando la Figura 8.16 como referencia, una estimación conservativa de la resistencia a la fatiga (R. F.) sería

$$\text{R. F.} = \tfrac{1}{4} R_m = \tfrac{1}{4}\,(800 \text{ MPa}) = 200 \text{ MPa}$$

Empleando un factor de seguridad de 2, se obtendría una tensión de servicio admisible de

$$\text{tensión de servicio} = \frac{\text{R. F.}}{2} = \frac{200 \text{ MPa}}{2} = 100 \text{ MPa}$$

Nota. El factor de seguridad ayuda a tener en cuenta, entre otras cosas, que la relación entre la resistencia a fatiga y R_m es solamente una aproximación.

EJEMPLO 8.5

La fatiga estática depende de una reacción química (Figura 8.19) y la consecuencia es un comportamiento tipo Arrhenius. De forma más específica, para una carga dada, se ha visto que el inverso del tiempo hasta la fractura aumenta exponencialmente con la temperatura. La energía de activación asociada con el mecanismo de la Figura 8.19 es 78.6 kJ/mol. Si el tiempo hasta la fractura para un vidrio sódico-cálcico es 1 s a $+50\,°\text{C}$ para una determinada carga, ¿cuál será el tiempo transcurrido hasta la fractura a $-50\,°\text{C}$ para la misma carga?

SOLUCIÓN

Como se ha indicado, es posible utilizar la ecuación de Arrhenius (Ecuación 5.1). En este caso,

$$t^{-1} = Ce^{-Q/RT},$$

donde t es el tiempo transcurrido hasta la rotura.

A 50 °C (323 K),

$$t^{-1} = 1 \text{ s}^{-1} = Ce^{-(78.6 \times 10^3 \text{ J/mol})/(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(323 \text{ K})},$$

con lo que se obtiene

$$C = 5.15 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}.$$

Entonces,

$$t^{-1}_{-50\,°\text{C}} = (5.15 \times 10^{12} \text{ s}^{-1})e^{-(78.6 \times 10^3 \text{ J/mol})/(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(323 \text{ K})} = 1.99 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

o

$$t = 5.0 \times 10^5 \text{ s} = 5.0 \times 10^5 \text{ s} \times \frac{1 \text{ h}}{3.6 \times 10^3 \text{ s}} = 140 \text{ h} = 5 \text{ días, } 20 \text{ h}.$$

PROBLEMA 8.4

En el Ejemplo 8.4, se calculó una tensión de servicio considerando una carga de fatiga. Empleando las mismas consideraciones, estímese el valor máximo admisible de la tensión de servicio de una fundición dúctil 80-55-06 moldeada, con una dureza Brinell de 200 HBW (*véase* la Figura 6.28).

PROBLEMA 8.5

En el caso del sistema del Ejemplo 8.5, ¿cuál sería el tiempo hasta la fractura **(a)** a 0 °C y **(b)** a temperatura ambiente, 25 °C?

8.4. ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS

Los **ensayos no destructivos** consisten en la evaluación de los materiales de ingeniería sin perjudicar su utilidad. Un objetivo fundamental de las técnicas de evaluación no destructiva es la identificación de defectos potencialmente críticos, como grietas internas y superficiales. Como sucede con la mecánica de fractura, los ensayos no destructivos pueden servir para analizar un fallo existente o para evitar fallos futuros. Las técnicas dominantes en este campo son la radiografía de rayos X y los ultrasonidos.

RADIOGRAFÍA DE RAYOS X

Aunque la difracción permite medir dimensiones del orden de la longitud de onda de los rayos X (típicamente < 1 nm), la **radiografía de rayos X** produce una *radiografía* de la estructura interna de una pieza, con una resolución mucho más basta, típicamente del orden de 1 mm (Figura 8.22). Las radiografías médicas de tórax son un ejemplo común. La radiografía de rayos X industrial se emplea ampliamente en la inspección de piezas moldeadas y en soldaduras. En un determinado material que se inspecciona con un haz de rayos X de energía dada, la intensidad del haz, I, transmitida a través de un espesor de material, x, viene dada por la ley de Beer[3]:

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \qquad \textbf{(8.4)}$$

donde I_0 es la intensidad del haz incidente y μ es el coeficiente de absorción lineal para el material. La intensidad es proporcional al número de fotones en el haz y es diferente de la energía de los fotones del haz. El coeficiente de absorción es función de la energía del haz y de la composición del material. En la Tabla 8.5 se dan los valores experimentales de μ para el hierro en función de la energía. En general

[3] August Beer (1825-1863), físico alemán. Beer se graduó por la Universidad de Bonn, donde permaneció como profesor durante el resto de su relativamente corta vida. Se le recuerda principalmente por la ley que lleva su nombre enunciada en principio en relación a sus observaciones sobre la absorción de la luz visible.

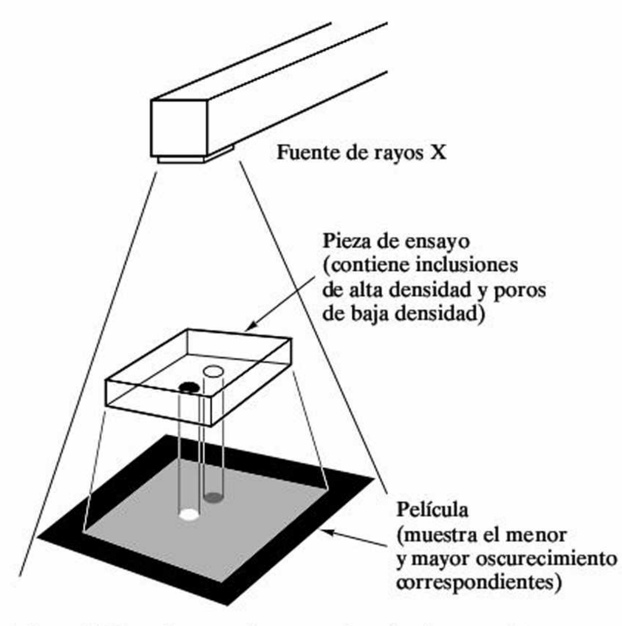


Figura 8.22. Esquema de una radiografía de rayos X.

Tabla 8.5. Coeficiente de absorción lineal del hierro en función de la energía del haz de rayos X.

Energía (MeV)	μ (mm^{-1})
0.05	1.52
0.10	0.293
0.50	0.0662
1.00	0.0417
2.00	0.0334
4.00	0.0260

Fuente: Datos seleccionados de D. E. Bray y R. K. Stanley, *Nondestructive Evaluation*, McGraw-Hill Book Co., NY, 1989.

hay una caída en la magnitud de μ al aumentar la energía del haz, debido principalmente a mecanismos de absorción y dispersión de fotones. La dependencia del coeficiente de absorción lineal con la composición se ilustra con los datos de la Tabla 8.6. Nótese que μ generalmente aumenta con el número atómico para una determinada energía del haz, provocando que los metales de bajo número atómico, como el aluminio, sean relativamente transparentes y los metales de alto número atómico, como el plomo, sean relativamente opacos.

Tabla 8.6. Coeficiente de absorción lineal de varios elementos para un haz de rayos X con una energía de 100 keV (= 0.1 MeV).

Elemento	Número atómico	μ(mm^{-1})
Aluminio	13	0.0459
Titanio	22	0.124
Hierro	26	0.293
Níquel	28	0.396
Cobre	29	0.410
Cinc	30	0.356
Wolframio	74	8.15
Plomo	82	6.20

Fuente: Datos seleccionados de D. E. Bray y R. K. Stanley, *Nondestructive Evaluation*, McGraw-Hill Book Co., NY, 1989.

ENSAYO DE ULTRASONIDOS

Mientras la radiografía de rayos X se basa en una parte del espectro electromagnético con longitudes de onda relativamente pequeñas en comparación con la región visible, los **ensayos por ultrasonidos** se basan en una parte del espectro acústico (típicamente desde 1 a 25 MHz) con frecuencias bastante por encima del rango

audible (20 a 20 000 Hz). Una diferencia importante entre la radiografía de rayos X y la inspección por ultrasonidos es que las ondas ultrasónicas son de naturaleza mecánica, y requieren un medio para su transmisión, mientras que las ondas electromagnéticas se transmiten en el vacío. En la Figura 15.26 se muestra una fuente de ultrasonidos típica que consta de un transductor piezoeléctrico.

La atenuación de los rayos X es un factor dominante en la radiografía, pero los materiales de ingeniería típicos son relativamente transparentes a las ondas ultrasónicas. El factor clave en la inspección por ultrasonidos es la reflexión de las ondas ultrasónicas en las interfases entre materiales diferentes. El coeficiente de reflexión, R, definido como el cociente entre la intensidad reflejada, I_r, y la intensidad incidente, I_i, está dado por:

$$R = I_r/I_i = [(Z_2 - Z_1)/(Z_2 + Z_1)]^2, \quad \textbf{(8.5)}$$

donde Z es la impedancia acústica, que se define como el producto de la densidad por la velocidad del sonido del material, y los subíndices 1 y 2 se refieren a los dos materiales diferentes a cada lado de la interfase. La base de la inspección de defectos es el alto coeficiente de reflexión de las imperfecciones típicas, como las grietas internas. La Figura 8.23 ilustra una inspección por ultrasonidos mediante *impulso-eco* bastante común. Entre las limitaciones de la aplicación de esta técnica se incluyen su uso en piezas de geometría complicada y la dispersión de las ondas ultrasónicas debido a características microestructurales como la porosidad y los precipitados.

OTROS ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS

Se dispone de un amplio espectro de métodos adicionales para la inspección no destructiva. Entre los más usados en el análisis y prevención de fallos están las corrientes inducidas, las partículas magnéticas, los líquidos penetrantes y la emisión acústica.

1. En el **ensayo de corrientes inducidas**, la impedancia de una bobina se ve afectada por la presencia de la pieza a ensayar, adyacente y eléctricamente conductora, en la que la bobina ha inducido corrientes de Foucault. La impedancia neta es función de la composición y/o la geometría de la pieza de ensayo. La popularidad de este ensayo se debe a su comodidad, rapidez y a que no precisa el contacto. Variando la frecuencia del ensayo, se puede usar el método para detectar grietas tanto superficiales como subsuperficiales. Entre sus limitaciones se incluyen su naturaleza cualitativa y el requisito de conductividad eléctrica.
2. En el **ensayo de partículas magnéticas,** un polvo fino de partículas magnéticas (Fe o Fe_3O_4) es atraído por la dispersión del flujo magnético alrededor de una discontinuidad, como puede ser una grieta en la superficie o cerca de la superficie en una pieza de ensayo magnetizada. Es una técnica tradicional, sencilla, ampliamente usada por su comodidad y bajo coste. La limitación principal es que está restringida a materiales magnéticos.

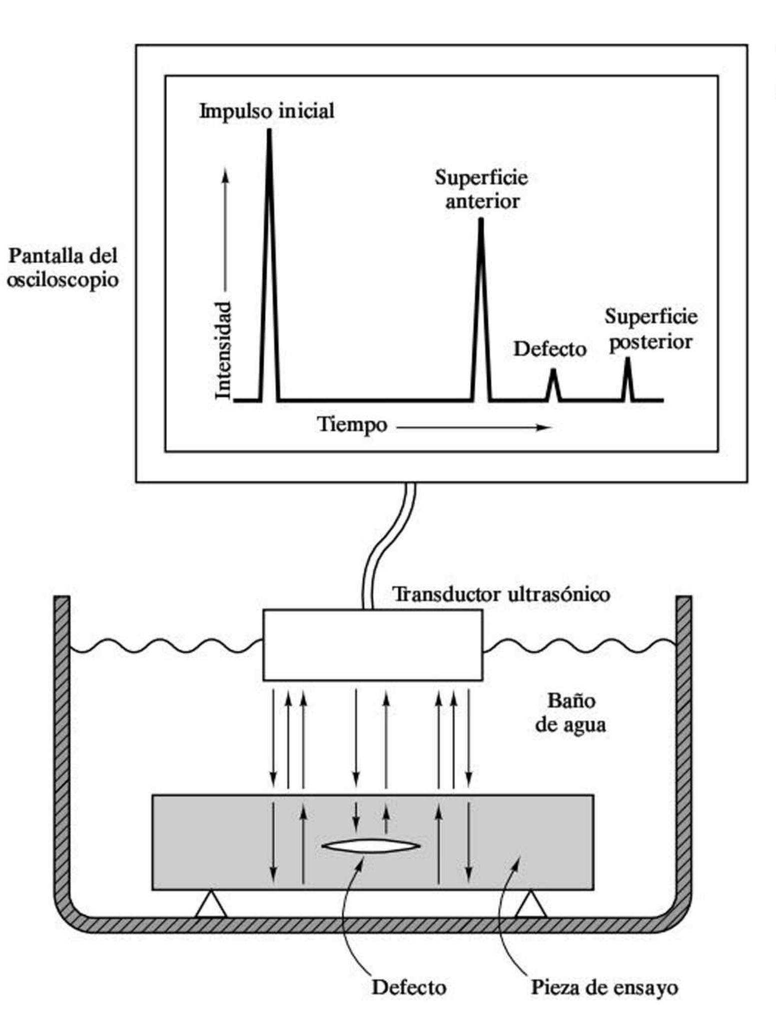


Figura 8.23. Esquema del ensayo de ultrasonidos por *impulso-eco*.

Por otro lado, muchos de los aceros estructurales usados en ingeniería son magnéticos.

3. En el **ensayo de líquidos penetrantes** la acción capilar de un polvo fino sobre la superficie de una muestra extrae un líquido de alta visibilidad que ha penetrado previamente en los defectos superficiales. Al igual que el ensayo de partículas magnéticas, es una técnica de bajo coste y cómoda para la inspección de defectos superficiales. El ensayo de líquidos penetrantes se usa mucho en materiales no magnéticos en los que no es posible la inspección con partículas magnéticas. Sus limitaciones incluyen la incapacidad de inspeccionar grietas subsuperficiales y una pérdida de resolución en materiales porosos.
4. El **ensayo de emisión acústica** mide las ondas ultrasónicas producidas por defectos en la microestructura del material como respuesta a un esfuerzo aplicado. Ha asumido un papel único en la prevención de fallos. Además de permitir localizar defectos, puede proporcionar con antelación aviso de un fallo inminente debido a esos defectos. En contraste con los ensayos de

ultrasonidos convencionales, en los que un transductor proporciona la fuente de ultrasonidos, en este caso es el propio material la fuente de las emisiones acústicas ultrasónicas. Los transductores actúan sólo como receptores. En general, el ritmo de emisiones acústicas aumenta acusadamente justo antes del fallo. Monitorizando continuamente estas emisiones se puede retirar la carga estructural a tiempo de evitar el fallo. La vigilancia continua de depósitos a presión es un ejemplo de esta aplicación.

EJEMPLO 8.6

Calcúlese la fracción de la intensidad de un haz de rayos X que se transmite a través de una placa de 10 mm de grosor de acero de bajo contenido en carbono. Tómese la energía del haz de 100 keV. Debido a la pequeña cantidad de carbono y su inherente baja absorción de rayos X, el acero puede aproximarse por hierro.

SOLUCIÓN

Usando la Ecuación 8.4 y el coeficiente de atenuación de la Tabla 8.6,

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

o

$$I/I_0 = e^{-\mu x} = e^{-(0.293\ \mathrm{mm}^{-1})(10\ \mathrm{mm})} = e^{-2.93} = 0.0534.$$

EJEMPLO 8.7

(a) Dado que la velocidad del sonido es 6320 m/s y 5760 m/s en el aluminio y el acero inoxidable 316, respectivamente, calcúlese la fracción de un impulso de ultrasonidos que se refleja al pasar a través de la entrecara de unión, desde una placa de aluminio a una placa de acero inoxidable 316.

(b) Calcúlese la fracción reflejada en la misma entrecara pero con el impulso viajando en sentido opuesto, desde el acero inoxidable al aluminio. (La densidad del acero inoxidable 316 es de 7.85 g/cm^3.)

SOLUCIÓN

(a) Usando los datos de densidad del enunciado y el Apéndice 1, se puede calcular la impedancia acústica de cada medio ($Z_i = \rho_i V_i$) como

$$Z_{\mathrm{Al}} = (2.70\ \mathrm{Mg/m^3})(6320\ \mathrm{m/s}) = 17.1 \times 10^3\ \mathrm{Mg/(m^2\ s)}$$

y

$$Z_{\mathrm{ac}} = (7.85\ \mathrm{Mg/m^3})(5760\ \mathrm{m/s}) = 45.2 \times 10^3\ \mathrm{Mg/(m^2\ s)}.$$

A continuación, a partir de la Ecuación 8.5,

$$I_r/I_i = [(Z_{\mathrm{ac}} - Z_{\mathrm{Al}})/(Z_{\mathrm{ac}} + Z_{\mathrm{Al}})]^2 = [(45.2 - 17.1)/(45.2 + 17.1)]^2 = 0.203.$$

(b) Para un impulso ultrasónico que viaja en sentido contrario,

$$I_r/I_i = [(Z_{\mathrm{Al}} - Z_{\mathrm{ac}})/(Z_{\mathrm{Al}} + Z_{\mathrm{ac}})]^2 = [(17.1 - 45.2)/(17.1 + 45.2)]^2 = 0.203.$$

Nota. Debido a la naturaleza de la Ecuación 8.5 el resultado es el mismo para la transmisión del impulso ultrasónico a través de la interfase en ambos sentidos.

PROBLEMA 8.6

Calcúlese la fracción de la intensidad de un haz de rayos X de 100 keV que se transmite a través de una placa de 10 mm de espesor de **(a)** titanio y **(b)** plomo. (*Véase* el Ejemplo 8.6.)

PROBLEMA 8.7

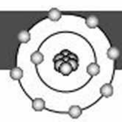
Con los datos dados en el Ejemplo 8.7 y $\rho_{agua} = 1\ Mg/m^3$ y $V_{agua} = 1483\ m/s$, calcúlese la fracción de un impulso ultrasónico que se refleja en la superficie de una placa de aluminio en un baño de inmersión de agua.

8.5. ANÁLISIS Y PREVENCIÓN DE FALLOS

El análisis y la prevención de fallos son parte importante en la aplicación de los materiales al diseño de ingeniería. Actualmente existe una metodología sistemática bien establecida para el **análisis de fallos** en los materiales. El tema relacionado de la **prevención de fallos** es igualmente importante como base para evitar desastres futuros. Los aspectos éticos y legales asociados están llevando al campo de la ciencia y la ingeniería de materiales a tener un papel central dentro del ámbito más amplio del diseño de ingeniería.

Se ha identificado un amplio espectro de modos de fallo.

1. La **rotura dúctil** se observa en un gran número de fallos que ocurren en metales debido a «sobrecarga» (es decir, al llevar a un material más allá de su límite elástico y, posteriormente, a rotura). La Figura 8.4a muestra el aspecto microscópico de una rotura dúctil.
2. La **rotura frágil,** que se muestra en la Figura 8.4b, se caracteriza por una propagación rápida de la grieta sin deformación plástica significativa a escala macroscópica.
3. El **fallo por fatiga,** mediante un mecanismo de crecimiento lento de grieta, produce las características «playas» de fatiga que aparecen en la Figura 8.14.
4. El **fallo por corrosión-fatiga** se debe a la acción combinada de cargas cíclicas y un ambiente corrosivo. En general, la resistencia a fatiga del metal disminuirá en presencia de un ambiente químico agresivo.
5. El **fallo por corrosión bajo tensión** (SCC, *stress-corrosion cracking*) es otro mecanismo de fallo combinado, mecánico y químico, en el cual una tensión no cíclica (por debajo del límite elástico) conduce a la iniciación y propagación de una grieta en un ambiente químico relativamente suave. Las grietas de corrosión bajo tensión pueden ser intergranulares, transgranulares o una combinación de ambas.
6. El **fallo por desgaste** es un término que abarca un amplio grupo de fenómenos de daño relativamente complejos relacionados con la superficie.

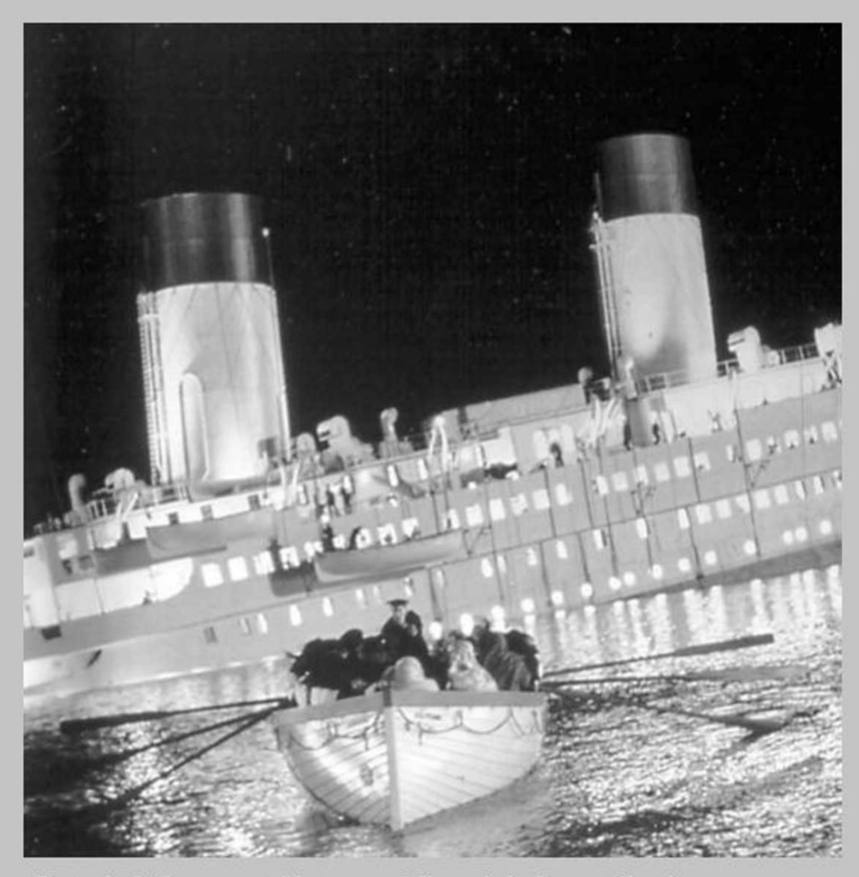


EL MUNDO MATERIAL

El análisis de fallos del Titanic

En este capítulo se han visto la utilidad y la necesidad de analizar los fallos de las estructuras en ingeniería. Esa información puede ayudar a prevenir que vuelvan a producirse tales desastres. En otros casos, el análisis puede tener una finalidad histórica, proporcionando información acerca de la naturaleza de famosas catástrofes del pasado. Un ejemplo de esto es uno de los hechos más dramáticos del siglo XX, el hundimiento del *Titanic* en la noche del 12 de abril de 1912, durante su viaje inaugural a lo largo del Atlántico Norte, desde Inglaterra a Nueva York. Los restos del naufragio no fueron descubiertos hasta el 1 de septiembre de 1985, cuando Robert Ballard los observó en el fondo del océano, a una profundidad de 3700 m. Durante una expedición a los restos del naufragio, el 15 de agosto de 1996, los investigadores recuperaron parte del acero del casco del barco, lo que permitió el análisis metalúrgico en la Universidad de Missouri-Rolla.

El análisis general de fallo es sencillo. El *Titanic* se hundió como resultado del choque contra un iceberg de tres a seis veces mayor que el propio barco. Los seis compartimentos delanteros del barco se rompieron, abriéndose una vía de agua que provocó el hundimiento de la nave en menos de tres horas, con una pérdida de más de 1500 vidas. Sin embargo, se obtiene más información a partir



(Cortesía de Paramount Pictures and Twentieth Century Fox.)

de una inspección detallada del material con el que se construyó el casco del barco. El análisis químico del acero mostró que era similar al actual 1020, definido en el Capítulo 11 como un acero común, de bajo contenido en carbono, constituido principalmente por hierro con un 0.20 por ciento de carbono. En la Tabla adjunta se muestra mediante comparación que el comportamiento mecánico de la aleación del casco del *Titanic* es también similar al del acero 1020, aunque el material del *Titanic* tenía un límite elástico ligeramente menor y un mayor alargamiento a rotura asociado a un mayor tamaño de grano medio (aproximadamente 50 μm frente a 25 μm).

Más importante que las propiedades básicas a tracción, el ensayo de impacto Charpy del acero del *Titanic* mostró que su temperatura de transición dúctil-frágil era significativamente mayor que la de los aceros actuales. Los aceros modernos tienden a incluir en su composición mayores contenidos de manganeso y menores cantidades de azufre. Esta mayor relación Mn:S reduce sustancialmente la temperatura de transición dúctil-frágil. La temperatura de transición dúctil-frágil medida con una energía de impacto de 20 J es de $-27\,°C$ para una aleación actual, y de 32 °C y 56 °C para las planchas del casco del *Titanic*, medida en dirección longitudinal y transversal, respectivamente. Dado que la temperatura del agua en el momento de la colisión era de $-2\,°C$, la selección del material contribuyó al fallo. Por otro lado, la elección no fue inapropiada para tratarse de comienzos del siglo XX. El acero del *Titanic* era probablemente el mejor acero al carbono disponible en aquel momento. Además de haber seleccionado la mejor aleación posible, los pasajeros del barco contaban con mejores ayudas a la navegación que disminuían la probabilidad de colisiones. Finalmente, merece la pena destacar que el barco hermano del *Titanic*, el *Olympic*, navegó con éxito durante más de 20 años con un casco de un acero similar, aunque sin encontrar nunca un iceberg de tan gran tamaño.

Comparación de las propiedades mecánicas del acero del *Titanic* y del SAE 1020.

Propiedad	Titanic	SAE 1020
Límite elástico	193 MPa	207 MPa
Resistencia a tracción	417 MPa	379 MPa
Alargamiento a rotura	29%	26%
Estricción	57%	50%

Fuente: K. Felkins, H. P. Leigh, Jr. y A. Jankovic, *Journal of Materials*, enero 1998, pp. 12-18.

Tanto el daño superficial como los productos del desgaste pueden constituir un fallo en materiales que tengan como finalidad aplicaciones con contacto deslizante.

7. El **fallo por erosión líquida** es una forma especial de daño por desgaste en la que el causante de la eliminación de material es un líquido. El daño por erosión líquida da como resultado una zona de la superficie con picaduras o con aspecto de panal de abeja.
8. La **fragilización por metal líquido** implica que el material pierda algo de ductilidad o que rompa por debajo de su límite elástico cuando su superficie se moje con un metal líquido de menor punto de fusión.
9. La **fragilización por hidrógeno** es, quizá, la forma más notoria de fallo catastrófico en aceros de alta resistencia. Sólo unas partes por millón de hidrógeno disuelto en estos materiales pueden provocar finas grietas casi imperceptibles y la pérdida de ductilidad.

10. El **fallo por fluencia y el fallo bajo carga estática** se introdujeron en la Sección 6.5. Los fallos de este tipo pueden producirse a temperaturas cercanas a la ambiente en muchos polímeros y en ciertos metales de bajo punto de fusión, como el plomo, pero pueden tener lugar por encima de 1000 °C en muchos cerámicos y ciertos metales de alto punto de fusión, como las superaleaciones.
11. Los **fallos complejos** son aquellos en los que el fallo tiene lugar por la intervención secuencial de dos mecanismos de fractura diferentes. Un ejemplo sería un agrietamiento inicial debido a corrosión bajo tensión y, a continuación, el fallo final por fatiga tras la introducción de una carga cíclica al tiempo que se elimina el ambiente corrosivo.

Se ha desarrollado una secuencia sistemática de procedimientos para el análisis de fallo en un material. En la Tabla 8.7 se indican las etapas principales de la investigación y el análisis de fallos, aunque la metodología específica variará según el fallo concreto. Con respecto al análisis de fallos, la *mecánica de fractura* (Sección 8.2) ha proporcionado un procedimiento cuantitativo para la evaluación de la fiabilidad estructural. Merece la pena señalar que los valores de la tenacidad de fractura para diversos metales y aleaciones están comprendidos entre 20 y 200 MPa $\sqrt{m}$. Los valores de la tenacidad de fractura para los cerámicos y el vidrio están comprendidos típicamente entre 1 y 9 MPa $\sqrt{m}$, para los polímeros están entre 1 y 4 MPa $\sqrt{m}$, y los valores para los materiales compuestos se hallan entre 10 y 60 MPa $\sqrt{m}$.

Tabla 8.7. Componentes principales de la metodología del análisis de fallos.

Recopilación de información y muestras.
Examen preliminar de la pieza que ha fallado.
Ensayos no destructivos.
Ensayos mecánicos.
Selección, conservación y limpieza de las superficies de fractura.
Examen macroscópico (de 1 a 100 aumentos) de las superficies de fractura.
Examen microscópico (> de 100 aumentos) de las superficies de fractura.
Aplicación de la mecánica de fractura.
Ensayo de simulación de condiciones de servicio.
Análisis de las evidencias, formulación de las conclusiones y escritura del informe.

Fuente: Según *ASM Handbook*, Vol. 11: *Failure Analysis and Prevention*, ASM International, Materials Park, OH, 1986.

Finalmente, es importante señalar que es posible mejorar los diseños de ingeniería aplicando los conceptos de análisis de fallos para prevenir su aparición. Un ejemplo importante de esta aproximación es el uso de diseños sin discontinuidades estructurales que puedan servir de puntos de concentración de tensiones.

RESUMEN

En la exposición de los Capítulos 6 y 7 acerca del comportamiento térmico y mecánico de los materiales, se vieron numerosos ejemplos de fallo. En este capítulo se han abordado sistemáticamente varios ejemplos adicionales. El ensayo de impacto de una probeta entallada proporciona un valor de la energía de impacto, análoga a la tenacidad (el área comprendida bajo la curva tensión-deformación). Representar la energía de impacto en función de la temperatura permite identificar la temperatura de transición dúctil-frágil de las aleaciones metálicas bcc, entre las que se incluyen los aceros estructurales comunes.

Una introducción a la mecánica de fractura proporciona un parámetro cuantitativo del material especialmente útil, la tenacidad de fractura. En el diseño con aleaciones metálicas, la tenacidad de fractura contribuye a definir el tamaño crítico de defecto comprendido entre el más deseable, correspondiente al caso general de rotura tras deformación plástica, y la rotura rápida catastrófica. Las técnicas de mejora de tenacidad mediante transformación implican diseños a nivel microestructrual para incrementar la tenacidad de fractura de los cerámicos tradicionalmente frágiles.

Las aleaciones metálicas y los polímeros de ingeniería sufren fatiga, una caída en la resistencia como resultado de una carga cíclica. La mecánica de fractura proporciona un tratamiento cuantitativo de la aproximación al fallo, a medida que va creciendo la longitud de las grietas con los repetidos ciclos de carga. Los cerámicos y vidrios exhiben fatiga estática, debido a reacciones químicas con la humedad atmosférica, en lugar de ser sometidos a cargas cíclicas

Los ensayos no destructivos, para la evaluación de materiales sin perjudicar o limitar su utilización, son importantes para identificar defectos potencialmente críticos en los materiales de ingeniería. Existen diversas técnicas disponibles, pero los ejemplos más representativos son la radiografía de rayos X y los ultrasonidos.

El análisis de fallos es una metodología sistemática para determinar los distintos modos de fallo que operan para un material específico. La prevención de fallos utiliza los conocimientos proporcionados por el análisis de fallos para evitar desastres futuros.

TÉRMINOS CLAVE

agrietamiento por corrosión bajo tensión
análisis de fallos
curva de fatiga
energía de impacto
ensayo Charpy
ensayo de corrientes inducidas
ensayo de emisión acústica
ensayo de líquidos penetrantes
ensayo de partículas magnéticas
ensayo Izod
ensayo por ultrasonidos
ensayos no destructivos
factor de intensidad de tensiones
fallo complejo
fallo por corrosión-fatiga
fallo por desgaste
fallo por erosión líquida
fallo por fatiga
fallo por fluencia y fallo estático
fatiga
fatiga estática
fragilización por hidrógeno
fragilización por metal líquido
mecánica de fractura
mejora de la tenacidad por transformación
prevención de fallos
radiografía de rayos X
resistencia a fatiga (límite de fatiga)
rotura dúctil
rotura frágil
rotura inducida por defectos
rotura rápida
temperatura de transición dúctil-frágil
tenacidad de fractura

REFERENCIAS

Ashby, M. F., y **D. R. H. Jones,** *Engineering Materials: An Introduction to Their Properties and Applications*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Boston, MA, 1996.

ASM Handbook. Vol. 11: *Failure Analysis and Prevention*, ASM International, Materials Park, OH, 2002.

ASM Handbook. Vol. 17: *Nondestructive Evaluation and Quality Control*, ASM International, Materials Park, OH, 1989.

Chiang, Y., D. P. Birnie III y **W. D. Kingery**, *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1997.

Engineered Materials Handbook, Desk Ed., ASM International, Materials Park, OH, 1995.

PROBLEMAS

Sección 8.1 • Energía de impacto

8.1. ¿En cuáles de las aleaciones de la Tabla 8.1 sería de esperar que existiera temperatura de transición dúctil-frágil? (Establézcanse las bases de la elección.)

8.2. La relación entre temperatura de servicio y selección de una aleación en un diseño de ingeniería puede ilustrarse mediante el siguiente caso. **(a)** Para las aleaciones Fe-Mn-0.05 C de la Figura 8.3b, dibújese la temperatura de transición dúctil-frágil (indicada por el brusco aumento vertical en la energía de impacto) en función del porcentaje de Mn. **(b)** Utilizando el gráfico obtenido en (a), estímese el porcentaje de Mn (redondeado al 0.1 por ciento) necesario para tener una temperatura de transición dúctil-frágil exactamente de 0 °C.

8.3. Como en el Problema 8.2, estímese el porcentaje de Mn (redondeado al 0.1 por ciento) necesario para tener una temperatura de transición dúctil-frágil de −25 °C en el caso de las aleaciones Fe-Mn-0.05 C de la Figura 8.3b.

8.4. Los siguientes datos se obtuvieron a partir de una serie de ensayos Charpy sobre un determinado acero estructural. **(a)** Represéntense los datos de energía de impacto frente a temperatura. **(b)** ¿Cuál es la temperatura de transición dúctil-frágil, determinada como la media entre las energías de impacto máxima y mínima?

Temperatura (°C)	Energía de impacto (J)
100	84.9
60	82.8
20	81.2
0	77.9
−20	74.5
−40	67.8
−60	50.8
−80	36.0
−100	28.1
−140	25.6
−180	25.1

Sección 8.2 • Tenacidad de fractura

8.5. Calcúlese el espesor de probeta necesario para poder considerar válida la hipótesis de deformación plana utilizada en el Ejemplo 8.2 del texto.

8.6. Realícese un gráfico similar al mostrado en la Figura 8.6 para un acero para depósitos a presión con un $R_{p0.2} = 1000$ MPa y $K_{IC} = 170$ MPa $\sqrt{m}$. Es conveniente utilizar una escala logarítmica para el tamaño de defecto, así como cubrir un intervalo de tamaños de defecto desde 0.1 a 100 mm.

8.7. Repítase el Problema 8.6 para una aleación de aluminio con $R_{p0.2} = 400$ MPa y $K_{IC} = 25$ MPa $\sqrt{3}$.

8.8. El tamaño crítico de defecto se corresponde con la transición entre la rotura de tipo general y la rotura rápida. Si la tenacidad de fractura de un acero de alta resistencia puede aumentarse un 50 por ciento (de 100 a 150 MPa $\sqrt{m}$) sin cambiar su límite elástico $R_{p0.2} = 1250$ MPa, ¿en qué porcentaje cambia el tamaño crítico de defecto?

8.9. Mediante un programa de evaluación no destructiva para un componente que utiliza el acero 1040 de la Tabla 6.2 se puede asegurar que no existen defectos mayores de 1 mm. Si este acero posee una tenacidad de fractura de 120 MPa $\sqrt{m}$, ¿puede ese programa de inspección prevenir la aparición de la rotura rápida catastrófica?

8.10. ¿Sería adecuado el programa de evaluación no destructiva descrito en el Problema 8.9 para la fundición indicada como 6(b) en la Tabla 6.2, con una tenacidad de fractura de 15 MPa $\sqrt{m}$?

8.11. Un rotor de turbina de nitruro de silicio rompe al aplicar un nivel de tensión de 300 MPa. Estímese el tamaño del defecto causante de este fallo.

8.12. Estímese el tamaño del defecto causante del fallo de un rotor de turbina hecho de alúmina, que rompe para un nivel de tensión de 300 MPa.

8.13. Estímese el tamaño del defecto causante del fallo de un rotor de turbina hecho de circona parcialmente estabilizada, que rompe para un nivel de tensión de 300 MPa.

8.14. Dibújese la tensión de rotura del MgO en función del tamaño del defecto, a, en escala logarítmica, utilizando la Ecuación 8.1 y tomando $Y = 1$. Cúbrase un intervalo de a desde 1 a 100 mm. (*Véase* la Tabla 8.3 para los datos de tenacidad de fractura y téngase en cuenta el aspecto de la Figura 8.6.)

8.15. Para apreciar los valores relativamente bajos de la tenacidad de fractura en los cerámicos tradicionales, dibújese, en una sola figura, la tensión de rotura en función del tamaño del defecto, a, para una aleación de aluminio con un $K_{IC} = 30$ MPa $\sqrt{m}$, y para un carburo de silicio (*véase* la Tabla 8.3). Utilícese la Ecuación 8.1 y tómese $Y = 1$. Considérese un intervalo de a desde 1 a 100 mm en una escala logarítmica. (*Véase* también el Problema 8.14.)

8.16. Para apreciar la mejora de la tenacidad de fractura en la nueva generación de materiales cerámicos estructurales, superpóngase en el resultado del Problema 8.15 un gráfico de la tensión de rotura en función del tamaño de defecto para una circona parcialmente estabilizada.

8.17. En la Tabla 8.3 se indican algunos datos de tenacidad de fractura. Dibújese la tensión de rotura para el polietileno de baja densidad en función del tamaño de defecto, a (en escala logarítmica), utilizando la Ecuación 8.1 y tomando $Y = 1$. Considérese un intervalo de a desde 1 a 100 mm. (Téngase en cuenta la Figura 8.6.)

8.18. Superpóngase en el resultado del Problema 8.17 un gráfico de la tensión de rotura para el polietileno de alta densidad y para el copolímero ABS.

8.19. Calcúlese la tensión de rotura para una barra del copolímero ABS, con un defecto superficial con un tamaño de 100 μm.

8.20. Un programa de evaluación no destructiva puede asegurar que, en una pieza de poliéster termoplástico, no existen defectos mayores de 0.1 mm. Calcúlese la máxima temperatura de servicio posible para este polímero de ingeniería.

Sección 8.3 • Fatiga

8.21. En el Problema 6.41 se evaluó la posibilidad de aplicación de una fundición dúctil en un depósito a presión. Para dicha aleación, determínese la máxima presión alternativa con la que el depósito podría ser cargado de forma repetitiva sin experimentar un fallo por fatiga.

8.22. Repítase el Problema 8.21 para la fundición dúctil del Problema 6.52.

8.23. Un acero estructural con una tenacidad de fractura de 60 MPa $\sqrt{m}$ no tiene ninguna grieta superficial de longitud superior a 3 mm. ¿Cuánto tendrá que crecer (en porcentaje) una de las grietas superficiales de mayor tamaño para que el sistema experimente una rotura rápida bajo una tensión aplicada de 500 MPa?

8.24. Para las condiciones dadas en el Problema 8.23, calcúlese el aumento, en porcentaje, del tamaño de grieta en el caso de que la tensión aplicada sobre la estructura sea de 600 MPa.

8.25. La aplicación de hilo de cobre C11000 en el diseño de un circuito de control conlleva que deba soportar cargas cíclicas durante largos periodos a las elevadas temperaturas de la planta de producción. Empléense los datos de la Figura 8.15b para especificar un límite superior de temperatura que permita asegurar una resistencia a fatiga de al menos 100 MPa para una vida de 10^7 ciclos.

8.26. **(a)** El tren de aterrizaje de un avión comercial sufre una carga de tipo impulso durante el aterrizaje. Suponiendo una media de seis aterrizajes diarios de este tipo, ¿cuánto tiempo debería pasar para someter al tren de aterrizaje a 10^8 ciclos de carga? **(b)** El cigüeñal de un determinado automóvil gira, por término medio, a 2000 revoluciones por minuto durante un período de 2 h diarias. ¿Cuánto tiempo debe pasar para que el cigüeñal haya sido sometido a 10^8 ciclos de carga?

8.27. Al analizar un implante de cadera en relación con un potencial daño por fatiga, es importante tener en cuenta que una persona da en media 4800 pasos al día. ¿Cuántos ciclos de tensión producirá esta persona media en **(a)** un año, **(b)** 10 años? (Téngase en cuenta el Problema 6.7.)

8.28. Al analizar la posibilidad de fallo por fatiga de un implante de cadera que es utilizado por un atleta en activo, se observa que éste da un total de 10 000 pasos, o zancadas, en un día medio. ¿Cuántos ciclos de carga producirá esta persona activa en **(a)** un año, **(b)** 10 años? (Considérese el Problema 6.8.)

8.29. El tiempo de rotura para una fibra de vidrio de sílice a $+50\,^{\circ}\mathrm{C}$ es 10^4 s. ¿Cuál sería el tiempo de rotura a temperatura ambiente (25 °C)? Supóngase la misma energía de activación del Ejemplo 8.5 del texto.

8.30. Para determinar la rapidez de la reacción del agua con los vidrios de silicato por encima de los 150 °C, calcúlese el tiempo de rotura para la fibra de vidrio de sílice del problema 8.29 a 200 °C.

8.31. Un pequeño depósito a presión está fabricado con un polímero de acetato. La presión en la pared del depósito es

$$\sigma = \frac{pr}{2t},$$

donde p es la presión interna, r es el radio exterior de la esfera y t es el espesor de la pared. Para este depósito, $r = 30$ mm y $t = 2$ mm. ¿Cuál es la máxima presión interna permisible para esta estructura si la presión se aplica a temperatura ambiente y la tensión en la pared tiene únicamente componente de tracción (debido a las presurizaciones internas, que no se aplicarán más de 10^6 veces). (*Véase* la Figura 8.21 para los datos que se precisen.)

8.32. Calcúlese la máxima presión interna permisible para el depósito del Problema 8.31 si se mantienen todas las condiciones, excepto que en este caso se conoce que no estará sometido a más de 10 000 presurizaciones.

Sección 8.4 • Ensayos no destructivos

8.33. Supóngase que, al obtener una radiografía de rayos X de acero, la película puede detectar una variación en la intensidad de la radiación que viene dada por $\Delta I/I_0 = 0.001$. ¿Qué variación de espesor se podría detectar usando este sistema en la inspección de una placa de acero de 12.5 mm de espesor con un haz de 100 keV?

8.34. Una buena regla empírica para hacer inspecciones radiográficas de rayos X es que la pieza de ensayo debe ser de cinco a ocho veces el espesor del material de intensidad media ($t_{1/2}$), donde $t_{1/2}$ se define como el valor del espesor correspondiente a un valor de I/I_0 de 0.5. Calcúlese el intervalo de espesores de la pieza de ensayo apropiados para el titanio, si se inspecciona mediante un haz de 100 keV.

8.35. Usando la información del Problema 8.34, calcúlese el intervalo de espesores de la pieza de ensayo apropiados para el wolframio, si se inspecciona mediante un haz de 100 keV.

8.36. Usando la información del Problema 8.34, calcúlese el intervalo de espesores de la pieza de ensayo apropiados para el hierro si se inspecciona mediante un haz de **(a)** 100 keV y **(b)** 1 MeV.

8.37. Supóngase que la geometría del ensayo de ultrasonidos mediante la técnica impulso-eco que se ilustra en la Figura 8.23 representa una muestra de aluminio de la siguiente manera: distancia transductor-superficie anterior de la muestra = 25 mm, profundidad del defecto = 10 mm y espesor total de la muestra = 20 mm. Utilizando los datos del Ejemplo 8.7 y del Problema 8.7 del texto, calcúlese el retraso entre el impulso inicial y **(a)** el eco de la superficie anterior, **(b)** el eco del defecto y **(c)** el eco de la superficie posterior.

8.38. Para la configuración de ensayo concreta dada en el Problema 8.37, calcúlense las intensidades relativas de los ecos de **(a)** la superficie anterior, **(b)** la grieta y **(c)** la superficie posterior. (Tómese $I_{\text{inicial}} = 100\%$, área del defecto = 1/3 del área del haz, y defecto lleno de aire, pudiendo considerarse $Z_{\text{aire}} = 0$.)

8.39. Para una inspección radiográfica por rayos X de la placa del Problema 8.37, utilizando un haz de 100 keV, calcúlese el porcentaje de cambio en I/I_0 entre las zonas con y sin grietas, dado que el efecto de la grieta es reducir el espesor efectivo de la placa en 10 μm.

8.40. Conocido el resultado del Problema 8.39, coméntense las ventajas relativas del ensayo de ultrasonidos para la inspección del defecto en esa muestra.

Diagramas de fases: evolución del equilibrio microestructural



9.1. **La regla de las fases**

9.2. **El diagrama de fases**

Solubilidad total en estado sólido

Diagrama eutéctico con insolubilidad total en estado sólido

Diagrama eutéctico con solubilidad parcial en estado sólido

Diagrama eutectoide

Diagrama peritéctico

Diagramas binarios generales

9.3. **La regla de la palanca**

9.4. **Evolución de la microestructura durante el enfriamiento lento**

Desde el comienzo de este libro, se ha venido observando que un concepto fundamental de la ciencia de los materiales consiste en que sus propiedades son consecuencia directa de su estructura a escala atómica y microscópica. La dependencia de los fenómenos de transporte y de las propiedades mecánicas con la estructura a escala atómica se analizó en los Capítulos 5 y 6. Para apreciar por completo la naturaleza de las propiedades de los materiales de ingeniería sensibles a la microestructura, debe comenzarse por analizar las distintas formas de evolución de la microestructura. Una herramienta importante para este análisis es el *diagrama de fases*, que puede considerarse como un mapa que sirve de guía para encontrar respuesta a la pregunta general: ¿Qué microestructura debería existir a una temperatura dada para un material de composición también dada? Esta pregunta tiene una respuesta específica que se basa en parte en la naturaleza del equilibrio del material. Estrechamente relacionado con este tema se encuentra el de los tratamientos térmicos, objeto del siguiente capítulo. En el Capítulo 10 se plantearán las siguientes preguntas: «¿Con qué rapidez se forma una cierta microestructura a una temperatura dada?», y «¿Qué perfil de temperatura frente a tiempo dará lugar a una microestructura óptima?».

El análisis de la evolución de la microestructura mediante los diagramas de fases se inicia con la *regla de las fases*, la cual identifica el número de fases microscópicas asociadas a una *condición de estado* dada, que comprende un conjunto de valores de temperatura, presión y otras variables que describen la naturaleza del material. Posteriormente, se realizará una descripción de los diversos diagramas de fases característicos de sistemas típicos. La *regla de la palanca* se utilizará para cuantificar la interpretación de los diagramas de fases, permitiendo, en particular, identificar la composición y cantidad de cada una de las fases presentes. Con estas herramientas a mano, será posible ilustrar casos típicos de evolución microestructural. En este capítulo se presentan, además, los diagramas de fases correspondientes a materiales para ingeniería de importancia comercial. Se reserva la descripción más detallada para el diagrama Fe-Fe_3C, que constituye la base para gran parte de la industria del hierro y del acero.

9.1. LA REGLA DE LAS FASES

En este capítulo se lleva a cabo una cuantificación de la naturaleza de las microestructuras. Se comienza por la definición de ciertos términos necesarios para la comprensión del posterior análisis.

Una **fase** es una porción de microestructura homogénea desde el punto de vista químico y estructural. Una microestructura compuesta por una sola fase puede ser policristalina (*véase* la Figura 9.1), pero debe cumplirse la condición de que cada grano cristalino difiera únicamente en la orientación cristalográfica y no en la composición química. Se debe distinguir entre fase y **componente**, siendo éste cada una de las distintas sustancias químicas de las cuales está formada la fase. Por ejemplo, según se vio en la Sección 4.1, el cobre y el níquel son de naturaleza tan similar que resultan completamente solubles el uno en el otro en cualquier propor-



Figura 9.1. Microestructura monofásica correspondiente al molibdeno comercialmente puro, 200 ×. Aunque esta microestructura está compuesta de muchos granos, cada grano tiene la misma composición uniforme. (De *Metals Handbook*, 8th ed., Vol. 7: *Atlas of Microstructures*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1972.)

ción (*véase* la Figura 4.2). En un sistema de este tipo existe una única fase, que es una solución sólida, y dos componentes (Cu y Ni). Para sistemas que implican a compuestos en lugar de a elementos, los compuestos también pueden ser componentes. Por ejemplo, el MgO y el NiO forman soluciones sólidas de forma similar al Cu y el Ni (*véase* la Figura 4.5). En este caso, los dos componentes son el MgO y el NiO. Como se señaló en la Sección 4.1, en muchos sistemas la solubilidad en estado sólido es parcial. En ese caso, para ciertas composiciones, el resultado consiste en la formación de dos fases, cada una de ellas rica en un componente distinto. Un ejemplo clásico es la estructura de la perlita, mostrada en la Figura 9.2, que está formada por capas alternadas de ferrita y cementita. La ferrita es una solución sólida compuesta de Fe-α con una pequeña cantidad de cementita. La cementita es Fe_3C casi puro. Los componentes son, por lo tanto, Fe y Fe_3C.

La descripción de la ferrita como una solución sólida de Fe-α con cementita resulta apropiada para este sistema según la definición de componente que aquí se ha dado. Sin embargo, a escala atómica, la solución sólida consiste en átomos de carbono disueltos intersticialmente en la red del cristal de Fe-α; esto es,

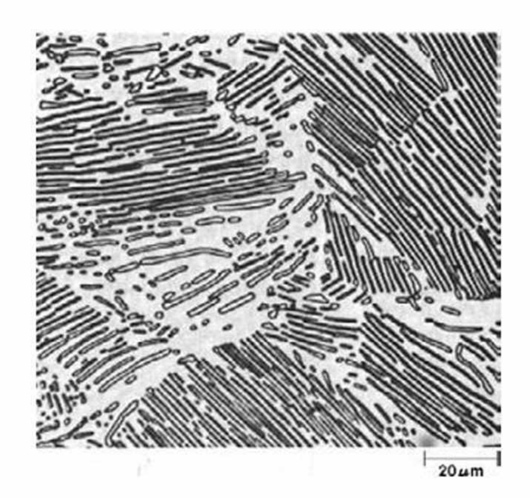


Figura 9.2. Microestructura con dos fases correspondiente a la perlita en un acero con 0.8 por ciento en peso de C, 500 ×. Este contenido en carbono es una media del contenido en carbono de cada uno de las capas alternadas de ferrita (con un porcentaje en peso de C < 0.02) y de cementita (un compuesto, Fe_3C, que contiene un 6.7 por ciento en peso de C). Las láminas más estrechas corresponden a la fase cementita. (De *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 9: *Metallography and Microstructures*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1985.)

el componente Fe_3C no se disuelve como una unidad molecular discreta. Este hecho es generalmente válido para compuestos en solución sólida.

Se puede definir un tercer término en relación con la *fase* y el *componente*. Los **grados de libertad** son el número de variables independientes del sistema. Por ejemplo, un metal puro en las condiciones correspondientes a su punto de fusión no tiene ningún grado de libertad. En esta condición, o **estado**, el metal existe en forma de dos fases en equilibrio, esto es, simultáneamente en fase líquida y sólida. Cualquier incremento en la temperatura cambiará el estado de la microestructura. (Toda la fase sólida se fundirá y pasará a formar parte de la fase líquida.) De forma similar, incluso una pequeña disminución de la temperatura dará lugar a la completa solidificación del material. Las **variables de estado** importantes sobre las cuales el ingeniero de materiales tiene control para establecer una determinada microestructura son la temperatura, presión y composición.

La relación general existente entre la microestructura y estas variables de estado viene dada por la **regla de las fases de Gibbs**[1], que, sin deducción, se expresa como

$$F = C - P + 2, \tag{9.1}$$

donde F es el número de grados de libertad, C es el número de componentes y P el número de fases[2]. El 2 de la Ecuación 9.1 aparece al limitar a dos las variables de estado del sistema (temperatura y presión). Para la mayor parte de los procesos habituales de los materiales relacionados con sistemas condensados, el efecto de la presión no es importante, y se puede considerar que ésta se mantiene constante e igual a 1 atm. En este caso, la regla de las fases puede escribirse de nuevo reflejando un grado de libertad menos:

$$F = C - P + 1. \tag{9.2}$$

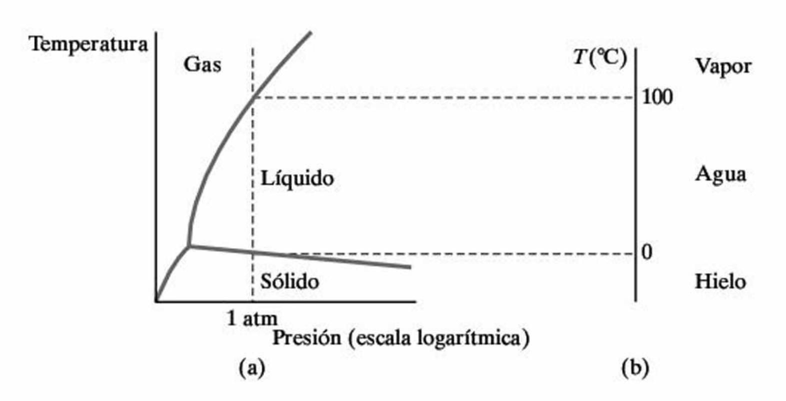
En el caso del metal puro en su punto de fusión, $C = 1$ y $P = 2$ (sólido + líquido), por lo que $F = 1 - 2 + 1 = 0$, tal y como se señaló anteriormente. Para un metal con una única impureza (con dos componentes, por lo tanto) las fases líquida y sólida pueden, por lo general, coexistir en un intervalo amplio de temperaturas ($F = 2 - 2 + 1 = 1$). Este único grado de libertad significa sencillamente que es posible mantener esta microestructura de dos fases mientras se modifica la temperatura del material. Sin embargo, sólo se tiene una variable independiente ($F = 1$),

[1] Josiah Williard Gibbs (1839-1903), físico estadounidense. Como profesor de física matemática en la Universidad de Yale, Gibbs era conocido por ser un individuo discreto que realizó una profunda contribución a la ciencia moderna al desarrollar, casi por sí solo, el campo de la termodinámica. Su regla de las fases fue la piedra angular de este logro.



[2] Esta deducción es elemental en el campo de la termodinámica. La mayoría de los estudiantes de este curso probablemente cursarán termodinámica de aquí a uno o dos años. Por el momento, se puede considerar la regla de las fases de Gibbs como la constatación de un hecho experimental muy útil. Para aquellos que estén interesados en conocer su deducción en este punto, se proporciona en el capítulo dedicado a la termodinámica de los CD-ROM que acompañan al texto.

Figura 9.3. (a) Esquema del diagrama de fases de un solo componente para el H_2O. (b) Al proyectar la información proporcionada por el diagrama de fases sobre la línea correspondiente a una presión constante de 1 atm se obtiene una escala de temperaturas marcada con las temperaturas de transformación familiarmente conocidas para el H_2O (fusión a 0 °C y ebullición a 100 °C).



por lo que, al variar la temperatura, se está modificando de forma indirecta la composición de las fases individuales. La composición es, por lo tanto, una variable dependiente en este tipo de sistemas. Esta información, obtenida a partir de la regla de las fases de Gibbs, es muy útil pero también difícil de apreciar sin la ayuda visual proporcionada por el diagrama de fases. Por ello, a continuación se procederá al estudio de estos mapas de importancia fundamental.

El primer ejemplo sencillo de un diagrama de fases se muestra en la Figura 9.3. El diagrama de fases de un único componente (Figura 9.3a) expone las fases que presentes para el H_2O en función de la temperatura y la presión. Para una presión constante de 1 atm, se tiene una única escala vertical de temperatura (Figura 9.3b) donde se indican las temperaturas de transformación, que resume la experiencia común de que el H_2O sólido (hielo) se transforma en H_2O líquido (agua) a 0 °C y que el agua se transforma en H_2O gaseoso (vapor) a 100 °C. La Figura 9.4 muestra una ilustración similar para el hierro puro, de mayor relevancia para la ingeniería de materiales. Como los materiales de ingeniería en la práctica suelen contener impurezas, a continuación se estudian los diagramas de fases en su sentido más amplio, esto es, para el caso de más de un componente.

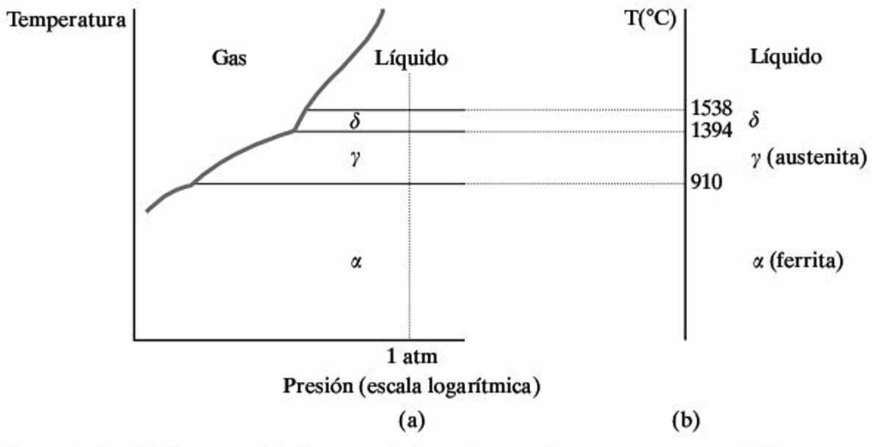


Figura 9.4. (a) Esquema del diagrama de fases de un solo componente para el hierro puro. (b) Al proyectar la información proporcionada por el diagrama de fases sobre la línea correspondiente a una presión constante de 1 atm se obtiene una escala de temperaturas que recoge temperaturas de transformación importantes para el hierro. Esta proyección será uno de los extremos de los diagramas binarios de interés tales como el de la Figura 9.19.

EJEMPLO 9.1

A 200 °C una aleación de soldadura 50:50 Pb-Sn presenta dos fases, una fase sólida rica en plomo y una fase líquida rica en estaño. Calcúlense los grados de libertad de esta aleación y coméntese su significado práctico.

SOLUCIÓN

Usando la Ecuación 9.2 (esto es, suponiendo una presión constante de 1 atm), se obtiene

$$F = C - P + 1.$$

Hay dos componentes (Pb y Sn) y dos fases (sólido y líquido), por lo que

$$F = 2 - 2 + 1 = 1$$

De forma práctica, se puede mantener esta microestructura compuesta de dos fases durante el calentamiento y el enfriamiento. Pero tal cambio de temperatura agotaría la «libertad» del sistema debiendo ir acompañado de cambios en la composición. (La naturaleza del cambio de composición se ilustra en el diagrama de fases del sistema Pb-Sn mostrado en la Figura 9.16.)



PROBLEMA 9.1

Calcúlense los grados de libertad a presión constante de 1 atm para **(a)** una solución sólida de Sn disuelto en Pb, **(b)** Pb puro por debajo de su temperatura de fusión, y **(c)** Pb puro a su temperatura de fusión. (*Véase* el Problema 9.1.) **(Téngase en cuenta que las soluciones a todos los problemas prácticos se proporcionan en los CD-ROM que se incluyen con el libro.)**

9.2. EL DIAGRAMA DE FASES

Un **diagrama de fases** es cualquier representación gráfica de las variables de estado asociadas con las microestructuras a través de la regla de las fases de Gibbs. En la práctica, los diagramas de fases de uso común entre los ingenieros de materiales son los **diagramas binarios**, que representan sistemas de dos componentes ($C = 2$ en la regla de las fases de Gibbs), y los **diagramas ternarios**, que representan sistemas de tres componentes ($C = 3$). El estudio realizado en este libro se centrará en los diagramas binarios. Existe un gran número de sistemas binarios importantes que permitirán apreciar en su totalidad las posibilidades que ofrece la regla de las fases, evitando, a su vez, las complejidades asociadas a la obtención de información cuantitativa a partir de los diagramas ternarios.

En todos los ejemplos que siguen debería tenerse en cuenta que los diagramas de fases deben ser considerados como mapas. Concretamente, los diagramas binarios son mapas de las fases en equilibrio asociadas a distintas combinaciones de

temperatura y composición. El objetivo de este estudio será tratar de ilustrar los cambios experimentados por las fases y por la microestructura asociada como consecuencia de los cambios en las variables de estado (temperatura y composición).

SOLUBILIDAD TOTAL EN ESTADO SÓLIDO

Probablemente el tipo de diagramas de fases más sencillo es el correspondiente a aquellos diagramas binarios en los que los dos componentes son completamente solubles entre sí (**solubilidad total**), tanto en estado sólido como en estado líquido. Previamente se ha hecho referencia a situaciones de miscibilidad total tales como las del Cu y el Ni y del MgO y NiO. La Figura 9.5 muestra un diagrama de fases típico para tales sistemas. Nótese que en este diagrama la temperatura aparece en el eje vertical y la composición en el eje horizontal. Se indican los puntos de fusión correspondientes a los dos componentes puros A y B. Para temperaturas relativamente altas, cualquier composición habrá fundido completamente para dar lugar a un **campo de fase líquida**, que es la región del diagrama de fases indicada con una L y corresponde a la existencia de fase líquida. En otras palabras, A y B son completamente solubles entre sí en estado líquido. Lo que resulta inusual en este sistema es que A y B son también completamente solubles en estado sólido. Las reglas de Hume-Rothery (*véase* la Sección 4.1) establecen los criterios que rigen la aparición de este fenómeno en sistemas metálicos. En este libro, generalmente se encontrará miscibilidad completa en el estado líquido (por ejemplo, el campo L en la Figura 9.5). Sin embargo, existen ciertos sistemas que presentan inmiscibilidad en estado líquido. El aceite y el agua constituyen un ejemplo común de esto último. Más relevante para la ingeniería de materiales es el caso de la combinación de varios silicatos en estado líquido.

A temperaturas relativamente bajas, existe un campo correspondiente a una única fase de solución sólida que se señala como SS. Entre los dos campos corres-

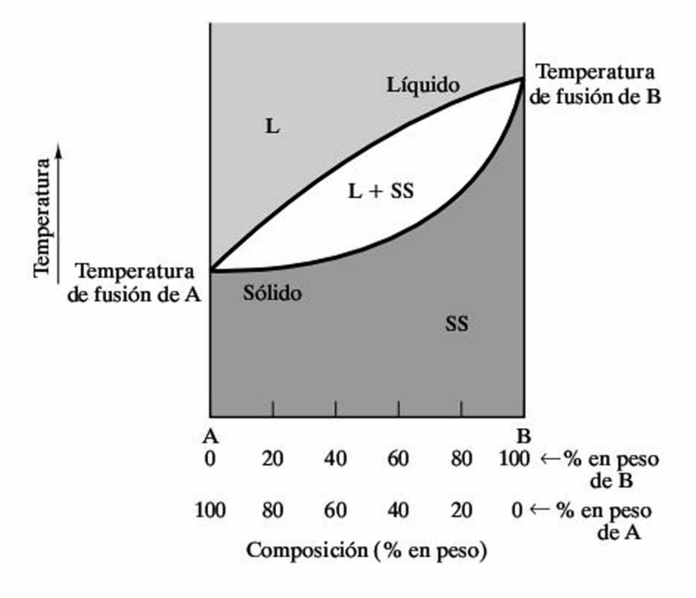


Figura 9.5. Diagrama de fases binario que muestra un caso de solubilidad total en estado sólido. El campo de fase líquida se identifica mediante una L y la solución sólida se designa mediante SS. Nótese que la región de coexistencia de dos fases está referenciada por L + SS.

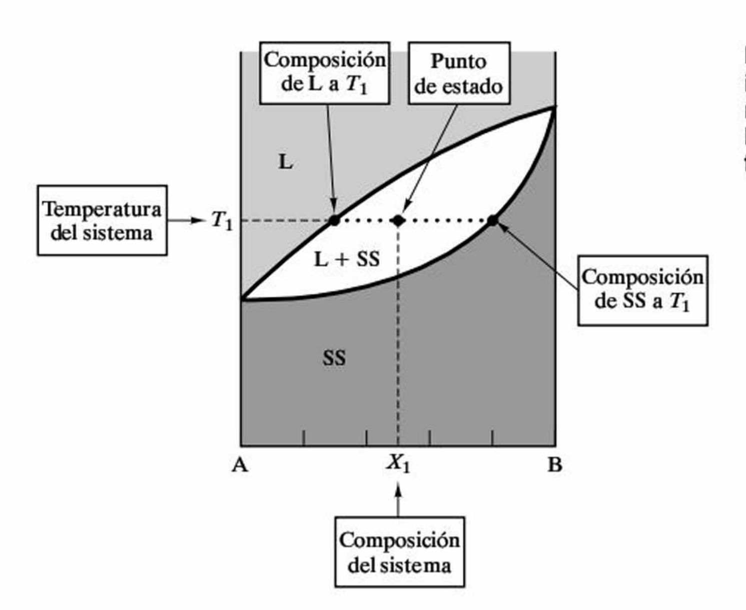
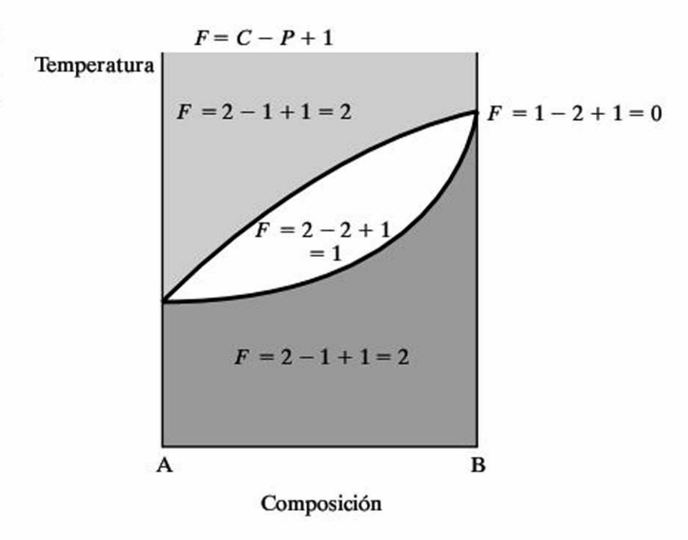


Figura 9.6. Las composiciones de las fases en el interior de una región bifásica se determinan mediante una línea de temperatura constante (la línea horizontal que conecta las composiciones de las fases a la temperatura del sistema).

pondientes a una sola fase se encuentra una región de dos fases que se indica como L + SS. El límite superior de la región de coexistencia de dos fases recibe el nombre de **líquidus** (la línea por encima de la cual existe una sola fase líquida). El límite inferior de la zona bifásica se conoce con el nombre de **sólidus** y es la línea por debajo de la cual el sistema ha solidificado completamente. En un determinado **punto de estado** (un par de valores de temperatura y composición) dentro de la región bifásica, existe un equilibrio entre un líquido rico en componente A y una solución sólida rica en B. La composición de cada fase se establece de la forma que se indica en la Figura 9.6. La línea horizontal (línea de temperatura constante) que pasa por el punto de estado corta tanto a la línea de líquidus como a la de sólidus. La composición de la fase líquida viene dada por el punto de intersección con la línea de líquidus. Asimismo, la composición de la fase sólida viene dada por el punto de intersección con la línea de sólidus. Este procedimiento será aún de mayor utilidad en la Sección 9.3, al calcular las concentraciones relativas de las dos fases mediante la regla de la palanca.

La Figura 9.7 muestra la aplicación de la regla de las fases de Gibbs (Ecuación 9.2) en varios puntos de este diagrama de fases. Lo tratado en la Sección 9.1 se puede ahora relacionar con el resumen gráfico que proporciona el diagrama de fases. Por ejemplo, hay un **punto invariante** ($F = 0$) en el correspondiente a la fusión del componente puro B. En este caso límite, el material se transforma en un sistema de un solo componente y cualquier cambio de temperatura modifica la microestructura hacia la correspondiente a totalmente líquido (por calentamiento) o hacia la correspondiente a totalmente sólido (por enfriamiento). Dentro de la zona de coexistencia de dos fases (L + SS) hay un grado de libertad. Es posible, por tanto, llevar a cabo cambios en la temperatura, pero, como indica la Figura 9.6, las composiciones de las fases no son independientes. Dichas composiciones quedarán establecidas por la línea de temperatura constante correspondiente a una determinada temperatura. En la región monofásica correspondiente a la solución sólida

Figura 9.7. Aplicación de la regla de las fases de Gibbs (Ecuación 9.2) a distintos puntos del diagrama de fases de la Figura 9.5.



hay dos grados de libertad; esto es, tanto la temperatura como la composición pueden modificarse de forma independiente sin afectar a la naturaleza básica de la microestructura. La Figura 9.8 resume las microestructuras características de las distintas regiones en este diagrama de fases.

El uso más amplio de los diagramas de fases en ingeniería de materiales es, con diferencia, es el de los materiales inorgánicos, en las industrias metálicas y cerámicas. Las aplicaciones relacionadas con polímeros, por lo general, llevan asociados diagramas para sistemas de un único componente y/o estructuras de no equilibrio que no resulta adecuado presentar como diagramas de fases. El empleo común de fases de elevada pureza en la industria de semiconductores también limita la aplicación de los diagramas de fases. El sistema Cu-Ni de la Figura 9.9

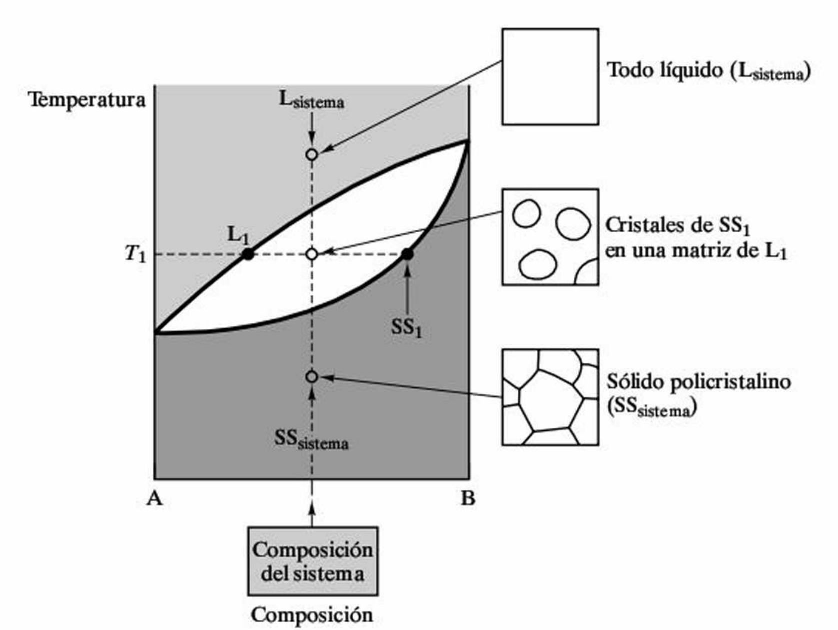


Figura 9.8. Diversas microestructuras características de distintas regiones del diagrama de fases con solubilidad total en estado sólido.

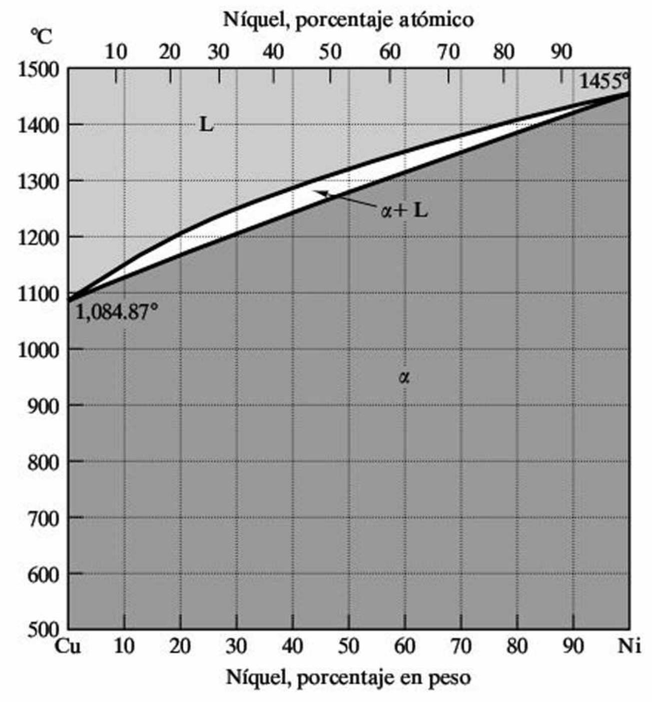


Figura 9.9. Diagrama de fases Cu—Ni. (De *Metals Handbook*, 8th ed., Vol. 8: *Metallography, Structures, and Phase Diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973, y *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 1, T. B. Massalski, Ed., American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986.)

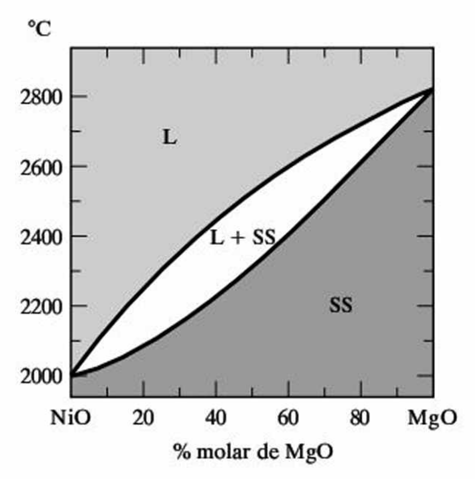


Figura 9.10. Diagrama de fases NiO—MgO. (De *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. 1, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1964.)

constituye el ejemplo clásico de un diagrama binario con solubilidad total en estado sólido. Hay toda una variedad de aleaciones comerciales cobre-níquel comprendidas en este sistema, incluida la superaleación denominada Monel.

El sistema NiO—MgO (Figura 9.10) es un sistema cerámico análogo al sistema Cu—Ni (esto es, presenta solubilidad total en estado sólido). Mientras las reglas de Hume-Rothery (Sección 4.1) hacen referencia a la solución sólida en metales, el requisito de semejanza de los cationes constituye una base comparable para la solución sólida en la estructura de estos óxidos (*véase* la Figura 4.5).

Obsérvese que el eje de composición del diagrama de fases NiO—MgO (así como el resto de los diagramas de fases cerámicos que siguen) se expresa en porcentaje molar en lugar de porcentaje en peso. El uso del porcentaje molar no influye en la validez de los cálculos que se realizarán en la Sección 9.3 empleando la regla de la palanca. El único efecto en los resultados que se obtienen es que corresponden a fracciones molares en lugar de fracciones en peso.

DIAGRAMA EUTÉCTICO CON INSOLUBILIDAD TOTAL EN ESTADO SÓLIDO

En este punto se pasa a tratar un sistema binario opuesto al descrito anteriormente. Algunos componentes son tan distintos entre sí que su solubilidad es casi despre-

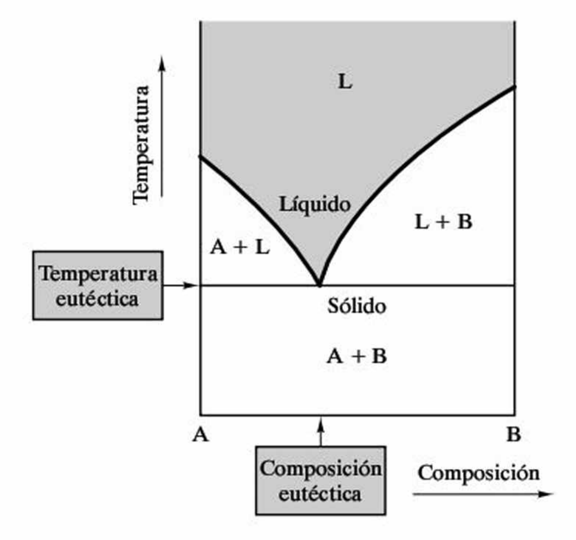


Figura 9.11. Diagrama de fases eutéctico binario que muestra una insolubilidad total en estado sólido. La apariencia general de este diagrama puede ser contrastada con el caso contrario de solubilidad total en estado sólido mostrado en la Figura 9.5.

ciable. La Figura 9.11 muestra el diagrama de fases característico de este tipo de sistemas. Hay varios detalles que distinguen este diagrama del que caracteriza a un sistema con solubilidad total en estado sólido. En primer lugar, a temperaturas relativamente bajas existe una zona de coexistencia de dos fases para los sólidos puros A y B, lo que resulta consecuente con la observación realizada acerca de la inmiscibilidad de los dos componentes del sistema (A y B). En segundo lugar, el sólidus es una línea horizontal que se corresponde con la **temperatura eutéctica**. Esta denominación tiene su origen en el término griego *eutektos*, que significa «fundir bien». En este caso, el material cuya composición es igual a la **composición eutéctica** funde por completo a la temperatura de la eutéctica. Cualquier composición distinta de la correspondiente a la eutéctica no fundirá completamente a la temperatura eutéctica. En lugar de ello, un material de tales características deberá calentarse aún más, atravesando con ello la región de dos fases hasta alcanzar la línea de líquidus. Esta situación es análoga a la correspondiente a la zona bifásica (L + SS) de la Figura 9.5. La Figura 9.11 se diferencia de esta última en que el diagrama eutéctico binario presenta dos regiones bifásicas (A + L y B + L).

La Figura 9.12 muestra algunas microestructuras representativas de un **diagrama eutéctico** binario. Las microestructuras correspondientes al líquido y al líquido + sólido son comparables a las mostradas en la Figura 9.8. Sin embargo, la microestructura del sistema completamente sólido presenta una diferencia fundamental. En la Figura 9.12, se ve una microestructura eutéctica de grano fino en la que los dos componentes, A puro y B puro, se disponen según capas alternadas. Será apropiado analizar con más profundidad las microestructuras en estado sólido cuando se estudie la regla de la palanca en la Sección 9.3. Por el momento, se puede poner de relieve el hecho de que la solidificación correspondiente a la composición eutéctica, por lo general, conduce a la obtención de una microestructura eutéctica de grano fino. Incluso durante el enfriamiento lento de la composición eutéctica a través de la temperatura eutéctica, el sistema debe transformarse desde el estado líquido al estado sólido con relativa rapidez. La limitación existente en el tiempo

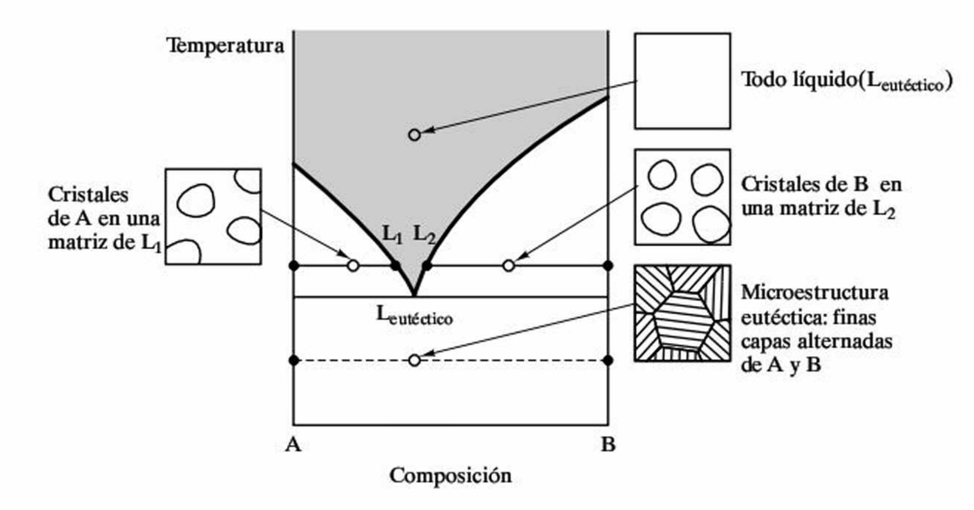


Figura 9.12. Diversas microestructuras características de distintas regiones de un diagrama de fases eutéctico binario con insolubilidad total.

disponible para la transformación evita una difusión significativa (Sección 5.3). La segregación de los átomos de A y B (que se encontraban mezclados de forma aleatoria en el estado líquido) en fases sólidas distintas debe llevarse a cabo, por consiguiente, a corta escala. Los distintos sistemas eutécticos presentan distintas morfologías. Pero siempre que la morfología, ya sea laminar, nodular o de cualquier otro tipo, sea estable, todas las microestructuras eutécticas tendrán, por lo general, tamaño de grano fino.

El sencillo sistema eutéctico Al-Si (Figura 9.13) está muy próximo al mostrado en la Figura 9.11, aunque existe una pequeña zona de solubilidad en estado sólido. La región rica en aluminio del diagrama describe el comportamiento de algunas aleaciones importantes de aluminio. Aunque no se han proporcionado ejemplos relacionados con los semiconductores, la zona rica en silicio ilustra el límite del dopaje en aluminio necesario para obtener semiconductores del tipo *p* (*véase* la Sección 17.2).

DIAGRAMA EUTÉCTICO CON SOLUBILIDAD PARCIAL EN ESTADO SÓLIDO

En el caso de muchos sistemas binarios, los dos componentes son parcialmente solubles entre sí. El resultado es un diagrama de fases intermedio entre los dos casos que se han descrito hasta ahora. La Figura 9.14 muestra un diagrama eutéctico con solubilidad parcial en estado sólido. Generalmente este diagrama es similar al de la Figura 9.11, excepto en lo que se refiere a las regiones de solución sólida cercanas a ambos extremos del eje de composición. Estas zonas monofásicas son comparables a la región SS de la Figura 9.5, exceptuando el hecho de que los componentes de la Figura 9.14 no coexisten formando una única solución sólida cerca de la zona central del intervalo de composiciones. Como consecuencia de ello, se pueden distinguir dos fases de solución sólida, α y β, que poseen con frecuencia estructuras cristalinas distintas. En cualquier caso, la estructura cristalina de α será la misma que la del componente A y la de β será la del componente B, porque

Figura 9.13. Diagrama de fases Al-Si. (De *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 1, T. B. Massalski, Ed., American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986.)

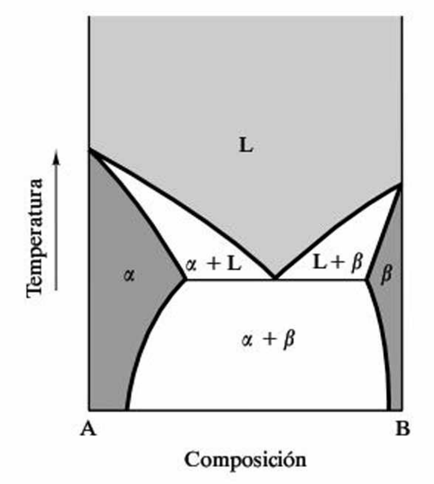


Figura 9.14. Diagrama eutéctico binario con solubilidad parcial en estado sólido. La única diferencia respecto a la Figura 9.11 es la presencia de las zonas de solución sólida α y β.

cada componente actúa como disolvente del otro, que es el componente con carácter de «impureza» (por ejemplo, la fase α está formada por átomos del componente B en solución sólida dentro de la red cristalina del componente A). El uso de las líneas de temperatura constante para la determinación de las composición de las fases α y β en las zonas bifásicas es idéntico al ilustrado en la Figura 9.6, y la Figura 9.15 proporciona algunos ejemplos de esto último junto con microestructuras representativas.

El sistema Pb-Sn (Figura 9.16) es un buen ejemplo de una eutéctica binaria con solubilidad parcial en estado sólido. Las aleaciones comunes para soldadura caen dentro de este sistema. Sus bajos intervalos de fusión permiten la unión de la mayoría de los metales a través de procedimientos de calentamiento adecuados, con bajo riesgo de dañado de las partes sensibles al calor. Las aleaciones para soldadura con menos de un 5 por ciento en peso de estaño se emplean para sellar recipientes, en revestimientos, en la unión de metales y en aplicaciones con temperaturas de servicio que excedan los 120 °C. Las aleaciones para soldadura con un contenido en estaño entre el 10 y el 20 por ciento en peso se emplean para sellar radiadores de automóviles y para rellenar juntas y hendiduras. Las aleaciones para soldadura de aplicación general tienen generalmente entre un 40 y un 50 por ciento en peso

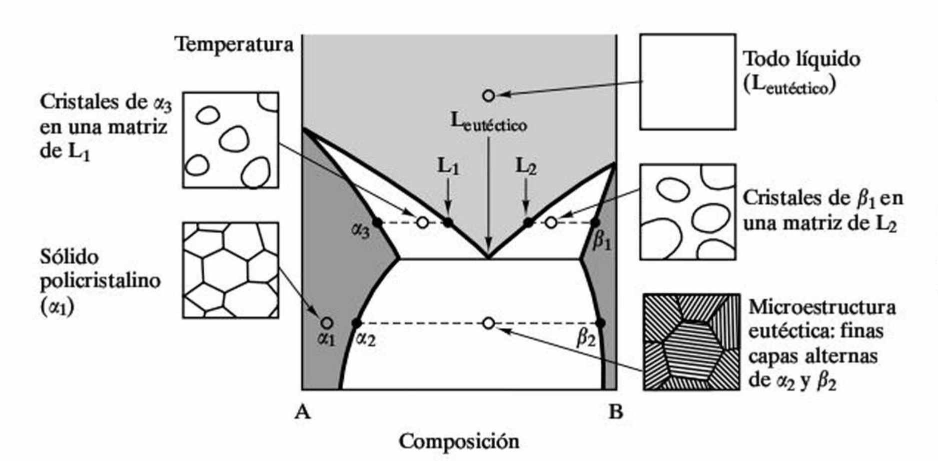


Figura 9.15. Diversas microestructuras características de distintas regiones del diagrama eutéctico binario con solubilidad parcial en estado sólido. Esta ilustración es, en esencia, equivalente a la de la Figura 9.12, con la salvedad de que las fases sólidas son, en este caso, soluciones sólidas (α y β) en lugar de componentes puros (A y B).

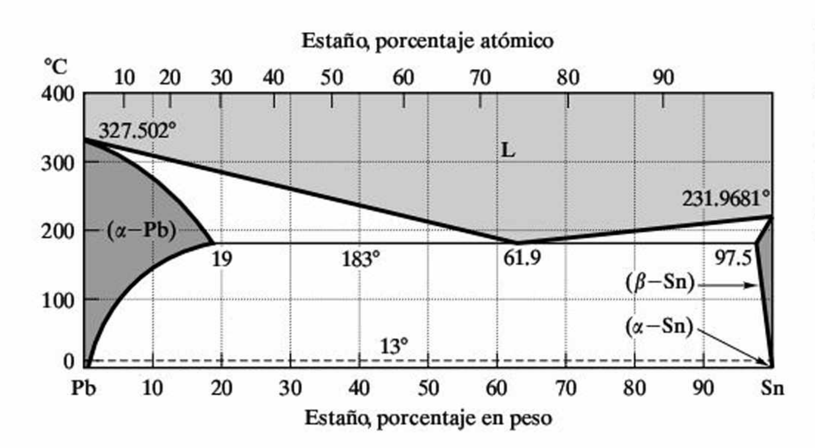


Figura 9.16. Diagrama de fases Pb-Sn. (De *Metals Handbook*, 8th ed., Vol. 8: *Metallography, Structures, and Phase Diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1973, y *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 2, T. B. Massalski, Ed., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1986.)

de estaño. Estas aleaciones presentan una consistencia pastosa característica durante su aplicación, asociada con la región bifásica (líquido y sólido) justo por encima de la temperatura eutéctica. Su amplio rango de aplicación incluye desde la fontanería hasta la electrónica. Las aleaciones para soldadura próximas a la composición eutéctica (aproximadamente un 60 por ciento en peso de estaño) se emplean para componentes electrónicos sensibles al calor que requieren un aporte de calor mínimo.

DIAGRAMA EUTECTOIDE

La transformación durante el enfriamiento de un líquido con la composición eutéctica en dos fases sólidas con una microestructura caracterizada por un tamaño de grano relativamente fino puede ser considerada como un tipo especial de reacción química. La **reacción eutéctica** se puede escribir como

$$\mathrm{L}(\text{eutéctico}) \xrightarrow{\text{enfriamiento}} \alpha + \beta \qquad \textbf{(9.3)}$$

donde la notación corresponde a la empleada en la Figura 9.14. Algunos sistemas binarios presentan una reacción en estado sólido análoga a la reacción eutéctica. La Figura 9.17 presenta uno de esos casos. La *reacción eutectoide* viene dada por

$$\gamma(\text{eutectoide}) \xrightarrow{\text{enfriamiento}} \alpha + \beta \qquad \textbf{(9.4)}$$

donde *eutectoide* significa «similar a la eutéctica». El **diagrama eutectoide** de la Figura 9.18 muestra algunas microestructuras representativas. Las diferentes morfologías que presentan las microestructuras eutéctica y eutectoide sirven para subrayar la idea apuntada anteriormente acerca de que, aunque varíe la morfología de este tipo de estructuras de difusión limitada, todas ellas tendrán en común, por lo

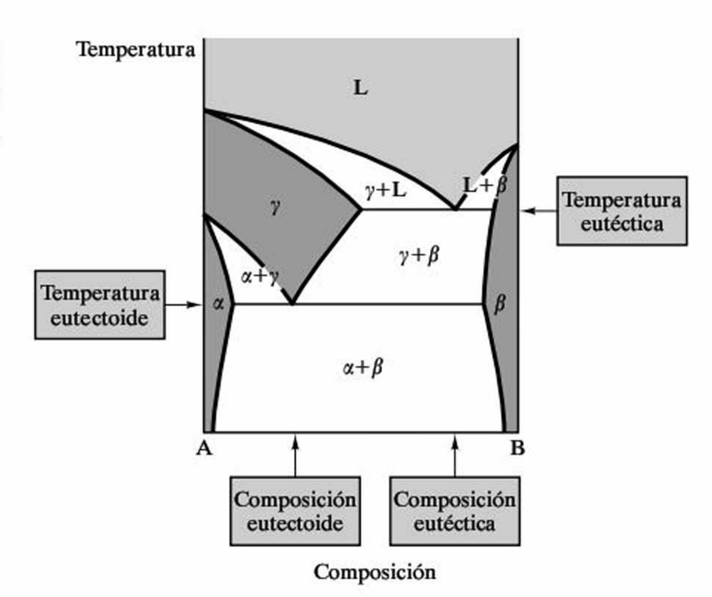


Figura 9.17. Este diagrama de fases eutectoide contiene tanto una reacción eutéctica (Ecuación 9.3) como su análoga en estado sólido, una reacción eutectoide (Ecuación 9.4).

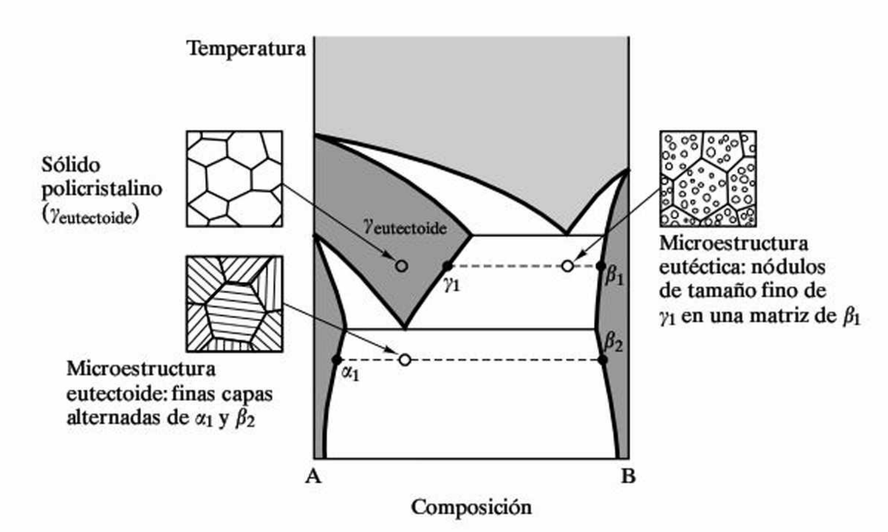


Figura 9.18. Microestructuras representativas del diagrama eutectoide de la Figura 9.17.

general, un tamaño de grano fino. La reacción eutectoide desempeña un importante papel en la tecnología de la fabricación del acero.

El sistema Fe-Fe_3C (Figura 9.19) es, con diferencia, el diagrama de fases más importante desde el punto de vista comercial que se puede encontrar. Proporciona la base científica más amplia para la industria del hierro y del acero. En el Capítulo 11 se identificará la frontera entre hierro y acero, con un contenido en carbono del 2.0 por ciento en peso. Este punto corresponde aproximadamente al límite de solubilidad del carbono en la **austenita**[3] (fase γ), mostrado en la Figura 9.19. Además, este diagrama es representativo de la evolución microestructural en muchos sistemas relacionados, con tres o más componentes (por ejemplo, algunos aceros inoxidables que contienen grandes cantidades de cromo). Aunque es el Fe_3C, y no el carbono, un componente en este sistema, el eje de composición se da corrientemente en tanto por ciento de carbono. Las zonas de interés de este diagrama se encuentran en las proximidades de las reacciones eutéctica y eutectoide. La reacción peritéctica próxima a los 1500 °C no tiene consecuencias interesantes desde el punto de vista práctico.

Un apunte final que encierra cierta ironía es que el diagrama Fe-Fe_3C no es un verdadero diagrama de equilibrio. El sistema Fe-C (Figura 9.20) representa el verdadero diagrama de equilibrio. Aunque el grafito (C) es un precipitado más estable que el Fe_3C, la velocidad de precipitación del grafito es mucho menor que la correspondiente al Fe_3C. El resultado es que, en los aceros de uso común (y en muchas fundiciones), la fase Fe_3C es una fase **metaestable**; es decir, a efectos prácticos, es estable en el tiempo y se ajusta a la regla de las fases de Gibbs.

---

[3] William Chandler Roberts-Austen (1843-1902), metalurgista inglés. El joven William Roberts se preparó para ser ingeniero de minas, pero sus oportunidades lo condujeron en 1882 a ocupar un puesto de «químico y ensayista de la casa de la moneda», posición que conservó hasta su muerte. Sus variados estudios sobre la tecnología de fabricación de monedas lo llevaron a ser nombrado profesor de metalurgia en la Royal School of Mines. Tuvo gran éxito en sus puestos tanto en el gobierno como académico. Su libro de texto, *Introduction to the Study of Metallurgy*, se publicó en seis ediciones entre 1891 y 1908. En 1885 adoptó el apellido adicional en honor a su tío (Nathaniel Austen).

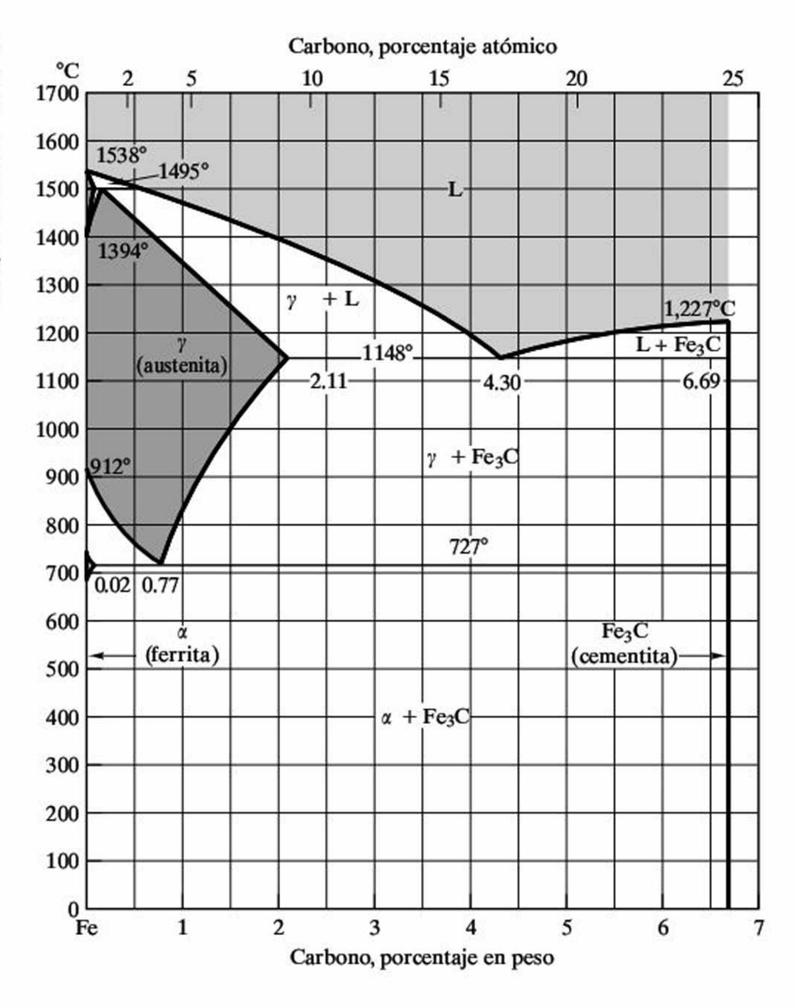


Figura 9.19. Diagrama de fases Fe-Fe_3C. Nótese que el eje de composición se da en porcentaje en peso de C, incluso a pesar de que el componente es el Fe_3C, y no el carbono. (De *Metals Handbook*, 8th ed., Vol. 8: *Metallography, Structures, and Phase Diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1973, y *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 1, T. B. Massalski, Ed., American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986.)

Como se acaba de indicar, el sistema Fe-C (Figura 9.20) es fundamentalmente más estable, pero menos común debido a su lenta *cinética* (tema objeto del Capítulo 10). Velocidades de enfriamiento extremadamente bajas pueden conducir a los resultados indicados en el diagrama Fe-C. El método más práctico consiste en provocar la precipitación del grafito mediante pequeñas adiciones de un tercer componente, como el silicio. Típicamente se añade de un 2 a un 3 por ciento en peso de silicio para estabilizar la precipitación de grafito. Este tercer componente no se refleja en la Figura 9.20. El resultado es, sin embargo, que esta figura describe realmente la evolución microestructural de algunos sistemas prácticos. En la Sección 9.4 se proporciona un ejemplo.

DIAGRAMA PERITÉCTICO

En todos los sistemas binarios que se han estudiado hasta el momento los componentes puros presentaban temperaturas de fusión bien diferenciadas. En algunos sistemas, sin embargo, los componentes forman compuestos estables que pueden

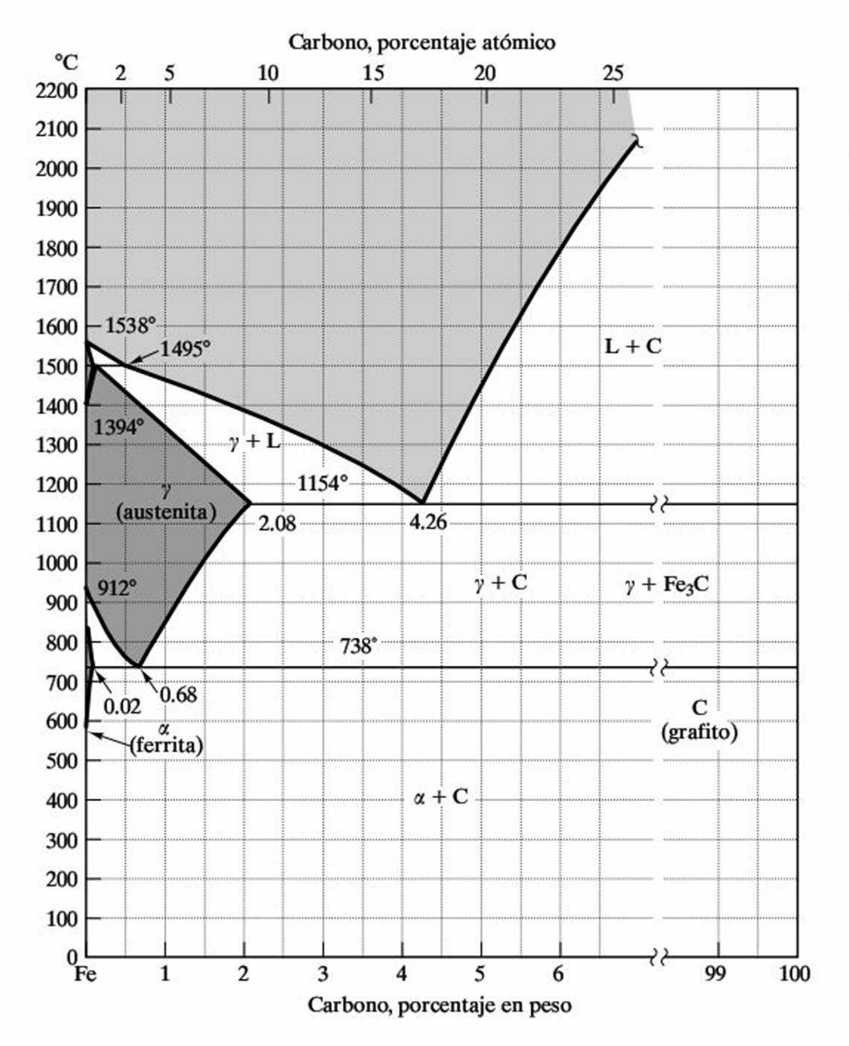


Figura 9.20. Diagrama de fases Fe-C. La parte izquierda de este diagrama es casi idéntica a la parte izquierda del diagrama Fe-Fe_3C (Figura 9.19). En este caso, sin embargo, no existe el compuesto intermedio Fe_3C. (De *Metals Handbook*, 8th ed., Vol. 8: *Metallography, Structures, and Phase Diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973, y *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 1, T. B. Massalski, Ed., American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986.)

tener una temperatura de fusión no tan clara. Un ejemplo de esto se ilustra en la Figura 9.21. En este sencillo ejemplo, A y B forman el compuesto estable AB, que no funde a una única temperatura, como hacen los componentes A y B. Una simplificación adicional en este ejemplo consiste en pasar por alto la posibilidad de que los componentes y el compuesto intermedio formen alguna solución sólida. Se dice que los componentes experimentan una **fusión congruente**; esto es, que el líquido que se forma tras la fusión tiene la misma composición que el sólido a partir del cual se formó. Por el contrario, se dice que el compuesto AB (que es 50 por ciento molar en A y 50 por ciento molar en B) experimenta una **fusión incongruente**; esto es, que el líquido que se forma tras la fusión tiene una composición distinta a la del compuesto AB. Se emplea el término *peritéctico* para describir este fenómeno de fusión incongruente. *Peritéctico* proviene de un término griego que significa «fundir alrededor». La **reacción peritéctica** se puede escribir como

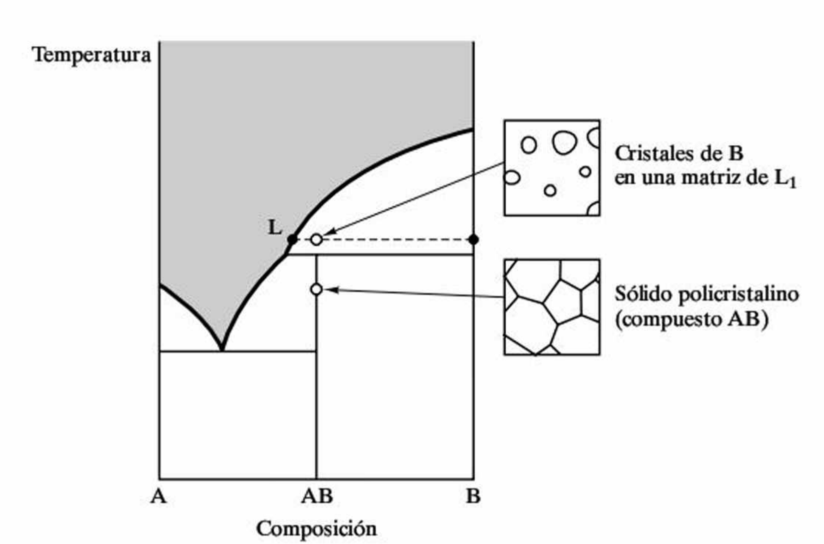
$$AB \xrightarrow{\text{calentamiento}} L + B, \tag{9.5}$$

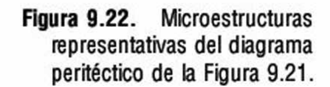
donde la composición del líquido se indica en el **diagrama peritéctico** de la Figura 9.21. La Figura 9.22 muestra algunas microestructuras representativas. El diagrama de fases correspondiente al sistema Al_2O_3-SiO_2, uno de los más importantes en la tecnología de materiales cerámicos, es un ejemplo clásico de diagrama peritéctico (Figura 9.23).

El diagrama binario Al_2O_3-SiO_2 es tan importante para la industria de los materiales cerámicos como el diagrama Fe-Fe_3C lo es para la industria del acero. En este sistema se encuadran varios materiales cerámicos importantes. Los ladrillos refractarios de sílice están compuestos de SiO_2 casi puro con un contenido en Al_2O_3 entre el 0.2 y el 1.0 por ciento en peso (entre el 0.1 y el 0.6 por ciento molar). En el caso de ladrillos de sílice para trabajar a temperaturas superiores a 1600 °C es importante mantener el contenido en Al_2O_3 lo más bajo posible (mediante una selección cuidadosa de la materia prima) para minimizar la cantidad de fase líquida. Se tolera una pequeña cantidad de líquido. Los refractarios de arcilla comunes contienen de un 25 a un 45 por ciento de contenido en peso (de un 16 a un 32 por ciento molar) de Al_2O_3. Su utilidad como elementos estructurales en el diseño de hornos está limitada por una temperatura de sólidus (eutéctica) de 1587 °C. Hay un incremento acusado de la *capacidad refractaria*, o resistencia a la temperatura, al llegar a la composición del compuesto mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) de fusión incongruente.

Figura 9.21. Diagrama de fases peritéctico que muestra una reacción peritéctica (Ecuación 9.5). Por simplificar, no se muestra ninguna solución sólida.

Durante varias décadas ha existido controversia acerca de la naturaleza de la fusión de la mullita. En los últimos años se ha aceptado la reacción peritéctica mostrada en la Figura 9.23. El debate acerca de un sistema tan importante desde el punto de vista comercial ilustra un punto significativo. No es fácil establecer el equilibrio en sistemas cerámicos a altas temperaturas. Los vidrios de silicato constituyen ejemplos similares acerca de este aspecto. Los diagramas de fases de este




Figura 9.22. Microestructuras representativas del diagrama peritéctico de la Figura 9.21.

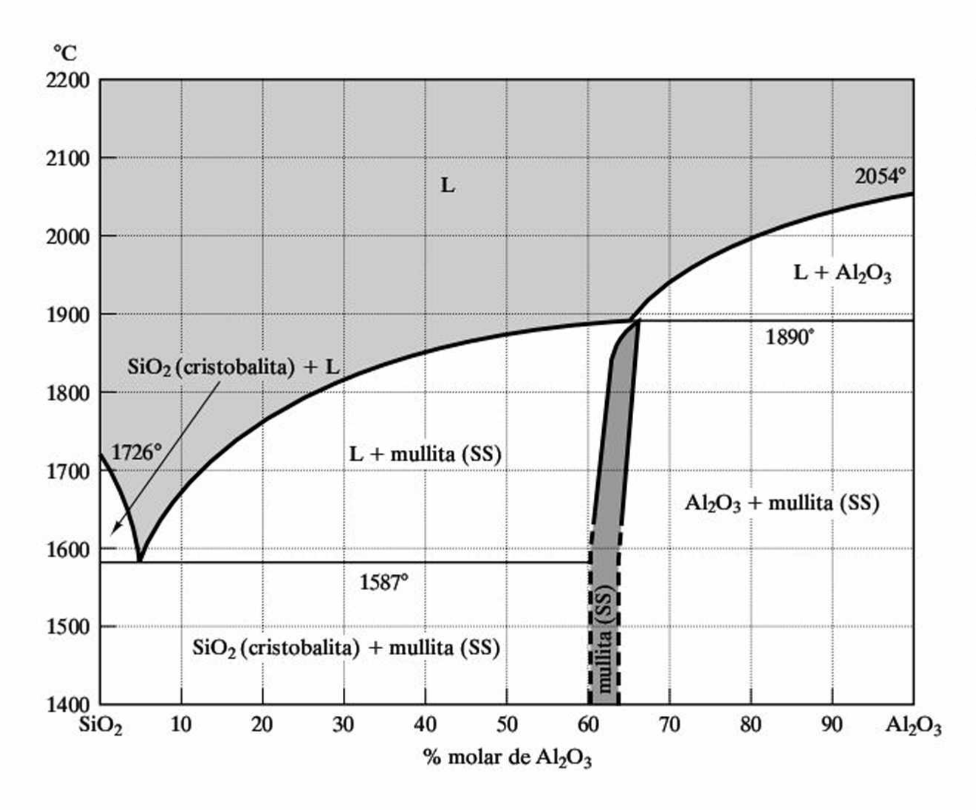


Figura 9.23. Diagrama de fases Al_2O_3-SiO_2. La mullita es un compuesto intermedio con estequiometría ideal $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. (De F. J. Klug, S. Prochazka y R. H. Dorens, *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 750 (1987).)

texto representan el mejor conocimiento hasta la fecha, pero se debe estar abierto a resultados experimentales más refinados en el futuro.

Se pone mucho cuidado en la producción de mullitas refractarias con el fin de asegurar que la composición total contiene más de un 72 por ciento en peso (60 por ciento molar) de Al_2O_3, lo que permite evitar la región bifásica (mullita + líquido). De esta manera, el material refractario se mantiene completamente sólido hasta la temperatura peritéctica de 1890 °C. Los materiales denominados refractarios de alto contenido en alúmina caen dentro del intervalo de composición comprendido entre un 60 y un 90 por ciento en peso (un 46 y un 84 por ciento molar) de Al_2O_3. El Al_2O_3 casi puro representa la más alta capacidad refractaria (resistencia a la temperatura) de los materiales comerciales pertenecientes al sistema Al_2O_3-SiO_2. Tales materiales se emplean en aplicaciones de gran demanda como son los refractarios para la fabricación de vidrio y crisoles de laboratorio.

DIAGRAMAS BINARIOS GENERALES

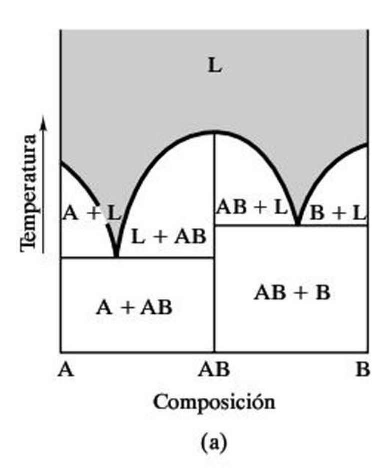
El primer ejemplo presentado en este capítulo de sistema binario con un **compuesto intermedio**, esto es, un compuesto químico formado entre dos componentes en el caso de un sistema binario, ha sido el diagrama peritéctico. En realidad, la formación de compuestos intermedios resulta bastante frecuente, no estando este fenómeno asociado únicamente a la reacción peritéctica. La Figura 9.24a representa el caso correspondiente a un compuesto intermedio, AB, que experimenta una fu-

sión congruente. Una característica importante de este sistema es que es equivalente a dos diagramas eutécticos binarios adyacentes del mismo tipo que el que se muestra en la Figura 9.11. De nuevo, para simplificar el análisis, no se tiene en cuenta la posibilidad de que exista solubilidad en estado sólido. Éste es el primer encuentro con lo que puede considerarse como un **diagrama general**, esto es, un compendio de dos o más de los tipos de diagramas estudiados en esta sección. La aproximación al análisis de estos sistemas más complejos es sencilla: consiste simplemente en considerar el sistema binario más pequeño asociado con la composición total que se pretende estudiar y prescindir del resto. Este procedimiento se ilustra en la Figura 9.24b, que muestra cómo para una composición total comprendida entre AB y B, se puede tratar el diagrama como un binario eutéctico simple entre AB y B. A efectos prácticos, el sistema binario A-AB no existe para la composición total que se muestra en la Figura 9.24b. De hecho, en ninguna de las etapas correspondientes a la evolución de la microestructura de dicha composición se encontrarán cristales de A en una matriz líquida o cristales de A y AB coexistiendo simultáneamente en equilibrio. En la Figura 9.25 se muestra una ilustración más elaborada acerca de este aspecto. En la Figura 9.25a se presenta un diagrama general de relativa complejidad con cuatro compuestos intermedios (A_2B, AB, AB_2 y AB_4) y varios ejemplos de diagramas binarios individuales. Pero, para las composiciones totales mostradas en la Figura 9.25b, sólo es relevante el binario AB_2-AB_4.

El sistema MgO-Al_2O_3 (Figura 9.26) es similar al mostrado en la Figura 9.24, pero con solubilidad parcial en estado sólido. La Figura 9.26 incluye un importante compuesto intermedio, la espinela, $MgO \cdot Al_2O_3$ o $MgAl_2O_4$, con un extenso rango de solución sólida. (En la Figura 4.6 se mostró una solución diluida de Al_2O_3 en MgO.) Las espinelas refractarias se utilizan ampliamente en la industria. La estructura cristalina de la espinela (*véase* la Figura 3.15) es la base de una importante familia de materiales magnéticos (*véase* la Sección 18.5).

En las Figuras 9.27 a 9.29 se presentan diagramas de fases generales comparables al de la Figura 9.25. Las aleaciones importantes de aluminio de endurecimiento por maduración se hallan cerca del límite de la fase κ del sistema Al-Cu (Figura 9.27). Al analizar la Figura 9.37 se comentará este hecho, mientras que los pormenores del endurecimiento por precipitación se estudiarán en la Sección 10.4. El sistema Al-Cu es un buen ejemplo de diagrama complejo que puede analizarse como un diagrama eutéctico sencillo en la región de elevado contenido en aluminio.

El sistema Al-Mg de la Figura 9.28 puede describir diversas aleaciones de aluminio (con pequeñas adiciones de magnesio) y aleaciones de magnesio (con pequeñas adiciones de aluminio). Al igual que para el caso del sistema Al-Cu, el sistema Cu-Zn de la Figura 9.29 muestra un diagrama complejo que es, en ciertos casos prácticos, fácilmente analizable. Por ejemplo, muchas composiciones comerciales del bronce caen dentro de la región α correspondiente a una única fase.



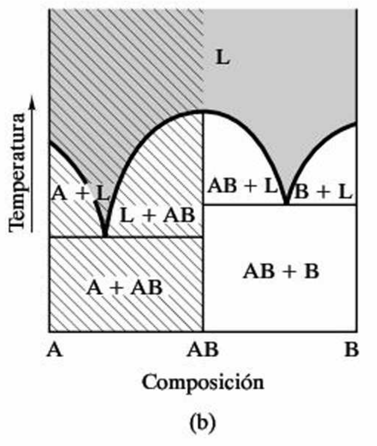


Figura 9.24. (a) Diagrama de fases binario con un compuesto intermedio de fusión congruente, AB. Este diagrama es equivalente a dos diagramas eutécticos binarios sencillos (los sistemas A-AB y AB-B). (b) Para el análisis de la microestructura de una composición total correspondiente al sistema AB-B, solamente es necesario considerar dicho diagrama eutéctico binario.

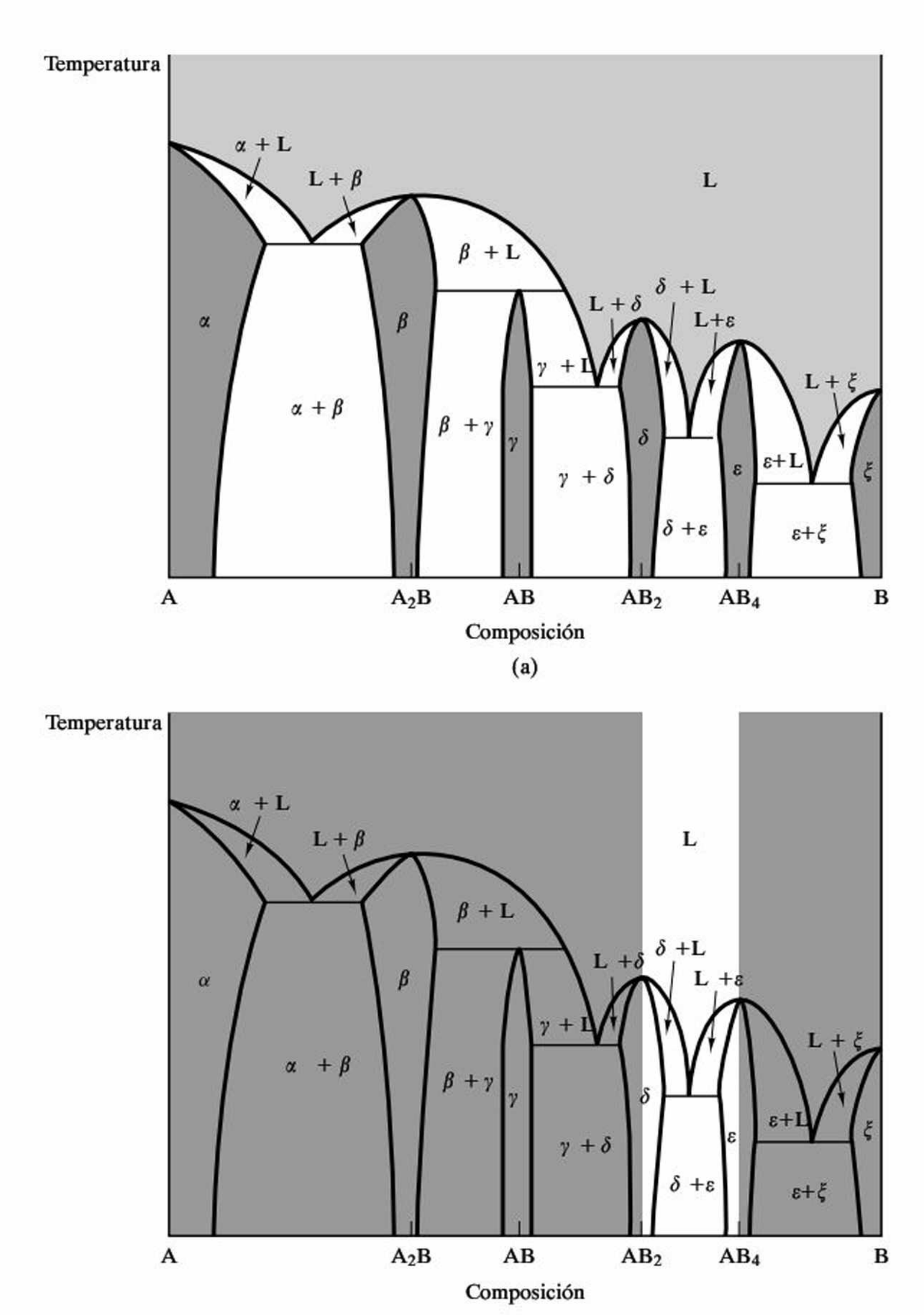


Figura 9.25. (a) Diagrama de fases de relativa complejidad. (b) Para una composición total situada entre AB_2 y AB_4 sólo se necesita este sistema binario para analizar la microestructura.

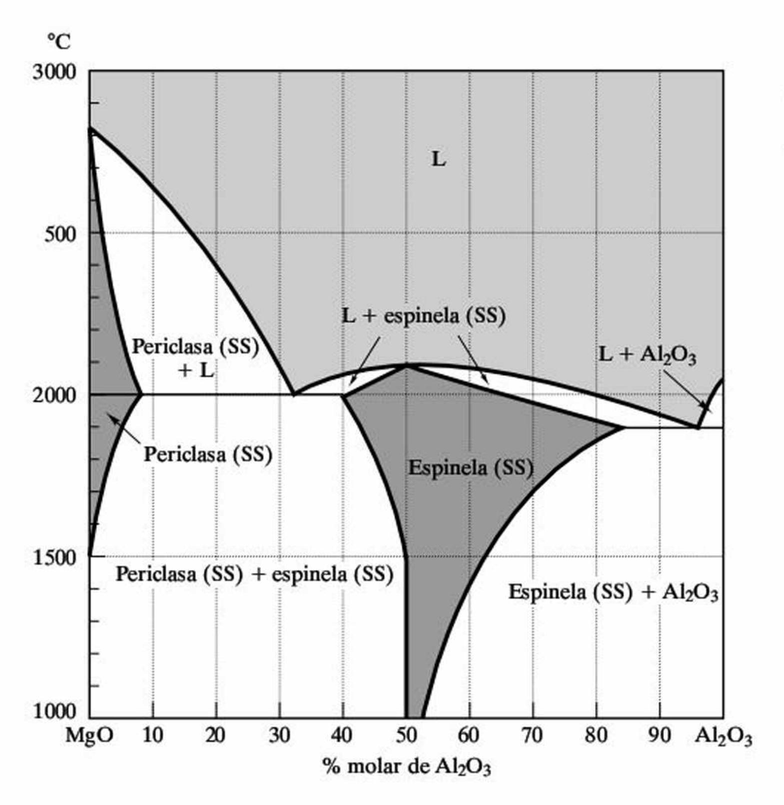


Figura 9.26. Diagrama de fases MgO-Al_2O_3. La espinela es un compuesto intermedio con estequiometría ideal MgO · Al_2O_3. (De *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. 1, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1964.)

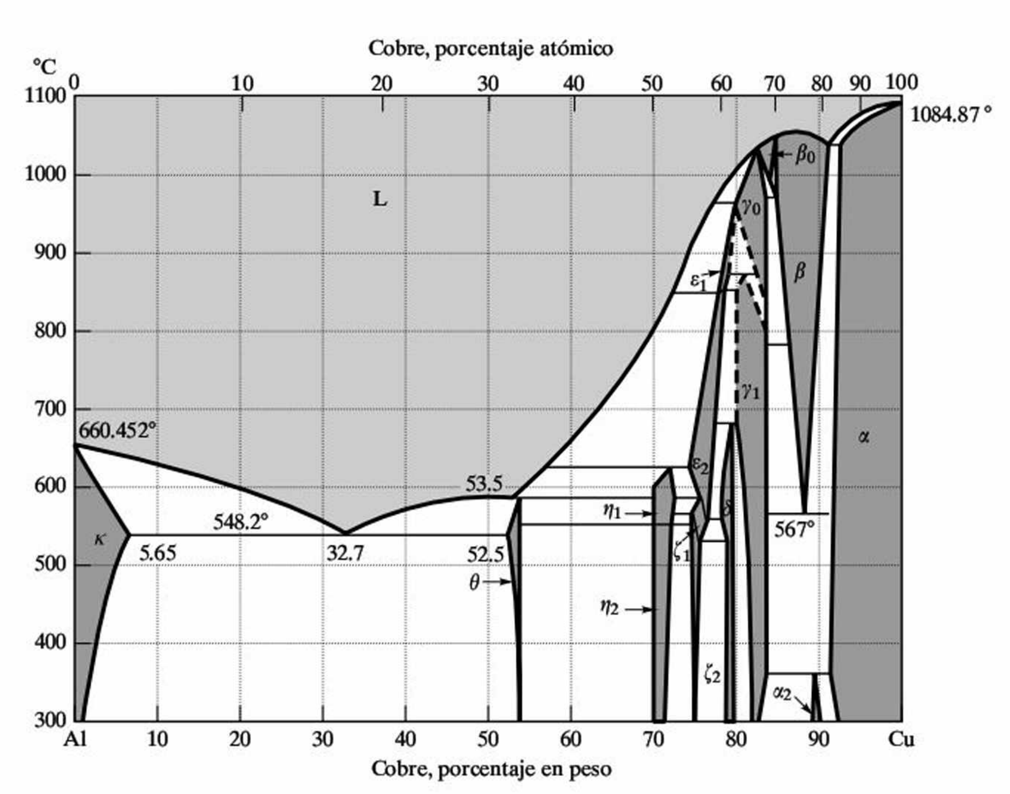


Figura 9.27. Diagrama de fases Al-Cu. (De *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 1, T. B. Massalski, Ed., American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986.)

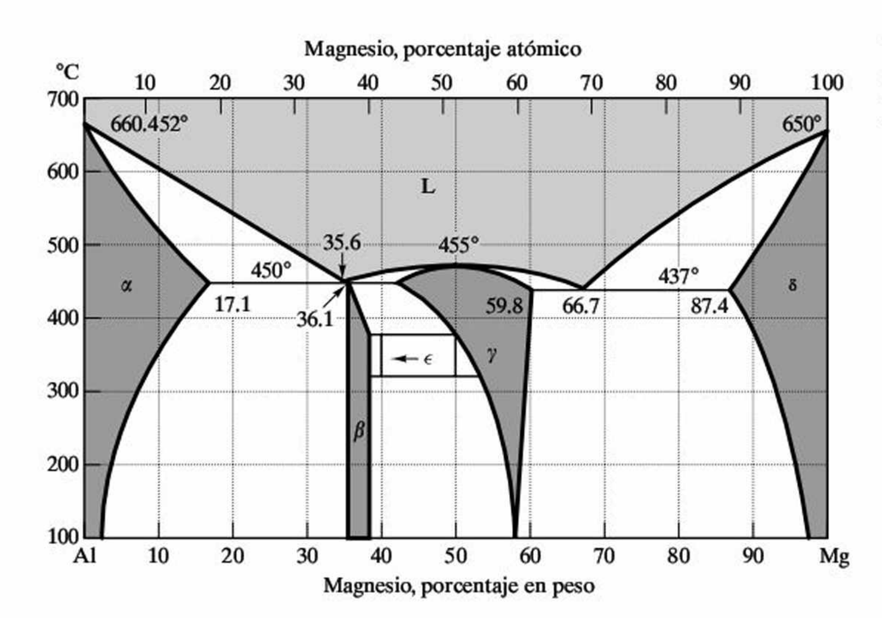


Figura 9.28. Diagrama de fases Al-Mg. (De *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 1, T. B. Massalski, Ed., American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986.)

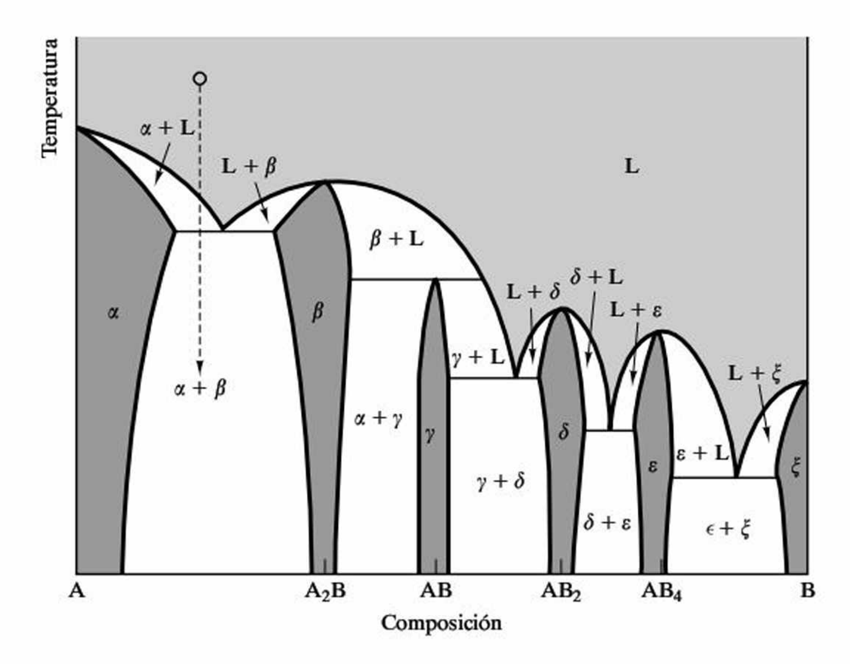
El diagrama de fases CaO-ZrO_2 (Figura 9.30) es un ejemplo de un diagrama general en un sistema cerámico. El ZrO_2 se ha convertido en un material refractario importante gracias a la adición de componentes estabilizantes, como el CaO. Como se observa en el diagrama de fases (Figura 9.30), el ZrO_2 puro experimenta una transformación de fase a los 1000 °C en la que la estructura cristalina cambia de monoclínica a tetragonal en el calentamiento. Esta transformación supone un cambio volumétrico sustancioso que resulta estructuralmente catastrófico para un material cerámico frágil. Si se sometiera al material puro a ciclos a través de la temperatura de transformación, éste quedaría reducido a polvo. Como también muestra el diagrama de fases, la adición de aproximadamente un 10 por ciento en peso (20 por ciento molar) de CaO genera una solución sólida con una estructura cristalina cúbica desde temperatura ambiente hasta el punto de fusión (próximo a 2500 °C). Esta «circona estabilizada» es un material estructural práctico y, obviamente, altamente refractario. Otros componentes cerámicos, como el Y_2O_3, también sirven como estabilizantes y presentan diagramas de fases con el ZrO_2 bastante similares al de la Figura 9.30.

EJEMPLO 9.2

Una aleación del sistema A-B descrito por la Figura 9.25 se obtiene al fundir partes iguales de A y A_2B. Descríbase de forma cualitativa la evolución microestructural que experimenta la aleación durante el enfriamiento lento desde el estado líquido.

SOLUCIÓN

Una combinación 50:50 de A y A_2B dará lugar a una composición intermedia entre A y A_2B. La secuencia de enfriamiento se ilustra como sigue:



El primer sólido que precipita a partir del líquido es la solución sólida α, rica en el constituyente A. A la temperatura de la eutéctica A-A_2B tiene lugar la solidificación completa, con lo que se obtiene una microestructura de dos fases, que son las soluciones sólidas α y β.

PROBLEMA 9.2

Descríbase cualitativamente la evolución miscroestructural durante el enfriamiento lento de una aleación fundida que contiene A_2B y AB a partes iguales.

9.3. LA REGLA DE LA PALANCA

En la Sección 9.2 se examinó la utilización de los diagramas de fases para la determinación de las fases presentes en el equilibrio de un determinado sistema y su microestructura correspondiente. La línea de temperatura constante (por ejemplo, Figura 9.6) proporciona la composición de cada una de las fases dentro de una zona bifásica. En la presente sección se ampliará este análisis hacia la determinación de la cantidad de cada fase dentro de la zona bifásica. En primer lugar, se debe tener en cuenta que en el caso de regiones monofásicas el análisis es trivial, ya que, por definición, la microestructura está formada en un 100 por ciento por la fase única. En las regiones de coexistencia de dos fases, el análisis no es trivial, pero, no obstante, es sencillo.

Las cantidades relativas de las dos fases en la microestructura se calculan sencillamente mediante un equilibrio de masas. Considérese de nuevo el caso del

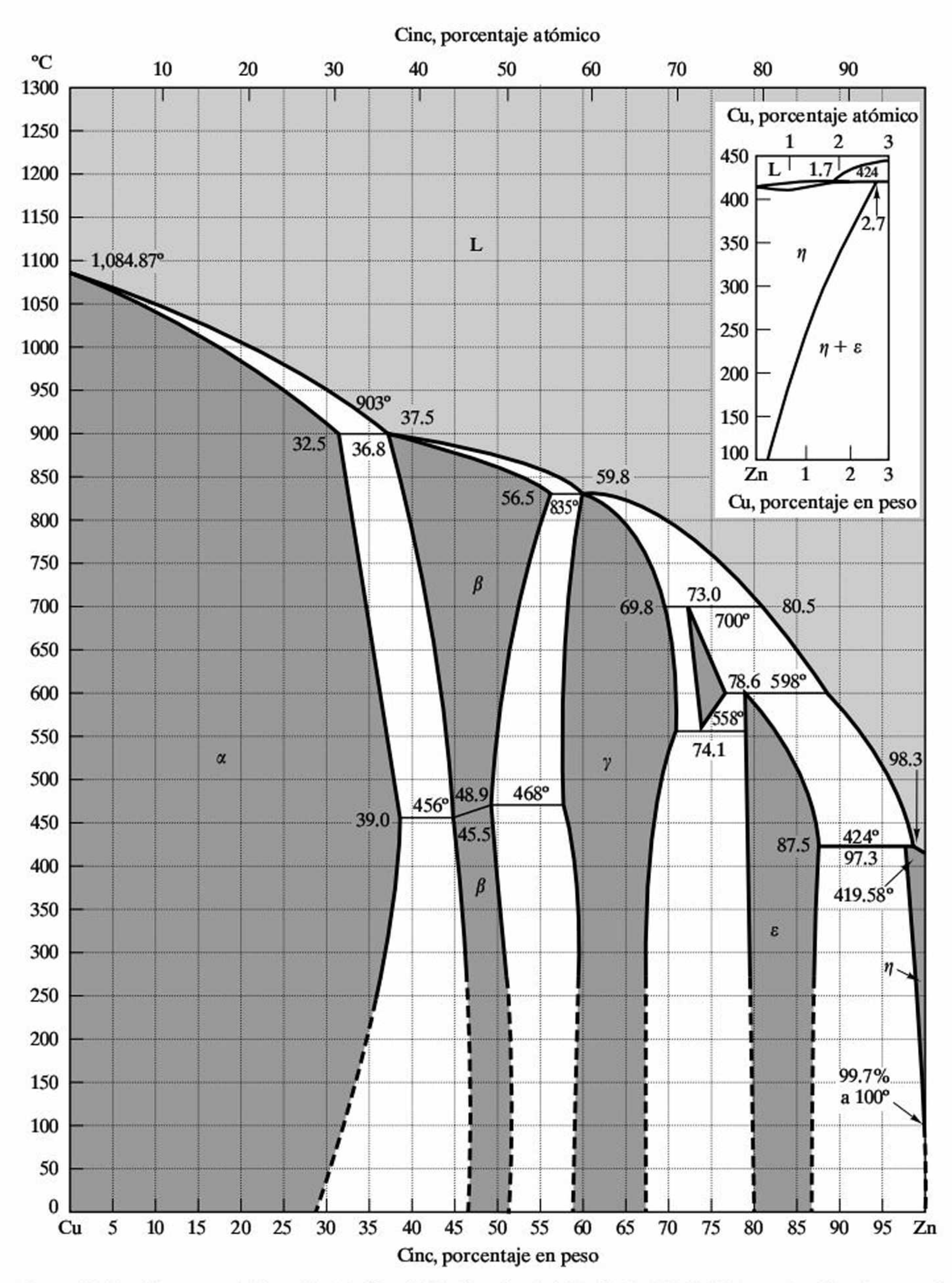


Figura 9.29. Diagrama de fases Cu-Zn. (De *Metals Handbook*, 8th ed., Vol. 8: *Metallography, Structures, and Phase Diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973, y *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 1, T. B. Massalski, Ed., American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986.)

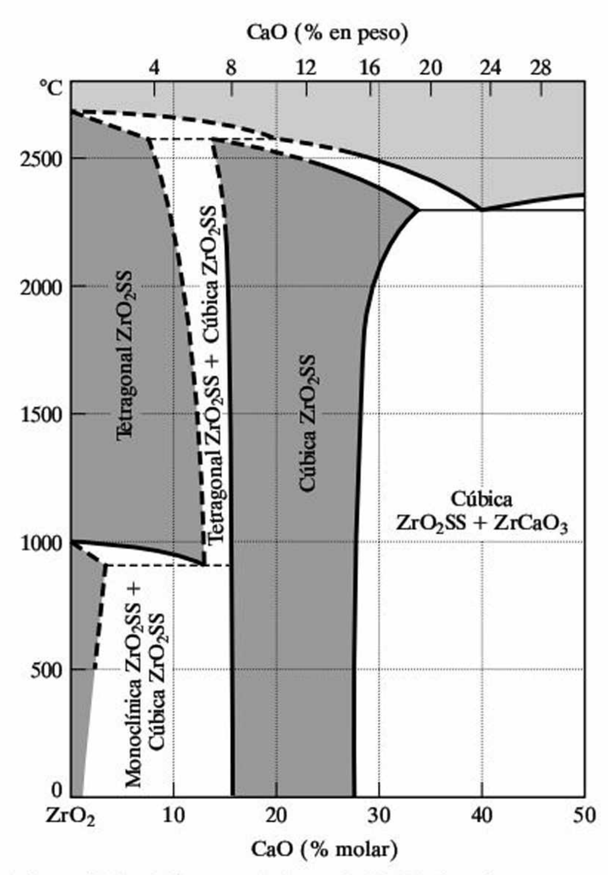


Figura 9.30. Diagrama de fases $CaO\text{-}ZrO_2$. Las líneas discontinuas representan resultados tentativos. (De *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. 1, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1964.)

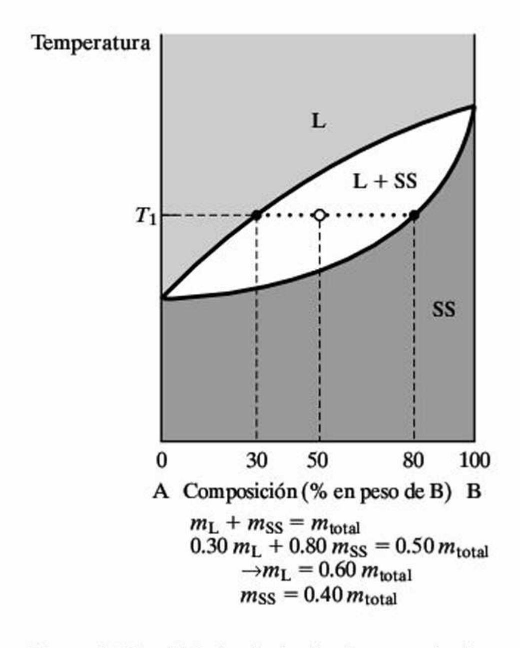


Figura 9.31. El tratamiento desde un punto de vista más cuantitativo de la línea de temperatura constante que se presentó en la Figura 9.6 permite calcular la cantidad de cada fase (L y SS) por medio de un equilibrio de masas (Ecuaciones 9.6 y 9.7).

diagrama binario correspondiente a la solubilidad total en estado sólido. La Figura 9.31 es equivalente a la Figura 9.6, y, de nuevo, muestra una línea de temperatura constante que proporciona la composición de las dos fases asociadas a un determinado punto de estado en el interior de la región L + SS. Además presenta la composición de cada una de las fases y del sistema total. El **equilibrio de masas** del sistema total impone que el resultado de sumar la masa de cada una de las dos fases sea igual a la masa total del sistema. Suponiendo una masa total igual a 100 g se tiene la expresión

$$m_L + m_{SS} = 100 \text{ g}. \qquad \textbf{(9.6)}$$

Incluso es posible plantear un equilibrio de masas independiente para cualquiera de los dos componentes. Por ejemplo, la cantidad de componente B en la fase líquida más la cantidad de dicho componente en la solución sólida debe ser igual a la cantidad de componente B en la composición total. Teniendo en cuenta que,

como se indica en la Figura 9.6, L contiene un 30 por ciento de B, SS un 80 por ciento de B y la composición total contiene un 50 por ciento de B (para una temperatura T_1), se puede escribir que

$$0.30\, m_L + 0.80\, m_{SS} = 0.50(100\text{ g}) = 50\text{ g}. \tag{9.7}$$

Las Ecuaciones 9.6 y 9.7 forman un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, por lo que pueden resolverse para obtener la cantidad de cada fase:

$$m_L = 60\text{ g}$$

y

$$m_{SS} = 40\text{ g}.$$

La resolución analítica del problema mediante el planteamiento de un equilibrio de masas resulta conveniente, pero se puede recurrir a un método mucho más directo. Para la obtención de este método se debe aplicar el equilibrio de masas de forma genérica. Así, para dos fases genéricas, α y β, el equilibrio de masas estará dado por

$$x_\alpha m_\alpha + x_\beta m_\beta = x(m_\alpha + m_\beta), \tag{9.8}$$

donde x_α y x_β son las composiciones de ambas fases y x es la composición total. Se puede reagrupar esta expresión para obtener la cantidad relativa de cada una de las fases en función de las composiciones:

$$\frac{m_\alpha}{m_\alpha + m_\beta} = \frac{x_\beta - x}{x_\beta - x_\alpha} \tag{9.9}$$

y

$$\frac{m_\beta}{m_\alpha + m_\beta} = \frac{x - x_\alpha}{x_\beta - x_\alpha}. \tag{9.10}$$

Figura 9.32. La regla de la palanca es una analogía mecánica del cálculo basado en el equilibrio de masas. El (a) tramo de línea de temperatura constante dentro de la región bifásica es análogo a (b) una palanca en equilibrio con un punto de apoyo.

Las Ecuaciones 9.9 y 9.10 constituyen, en conjunto, la **regla de la palanca**. La Figura 9.32 ilustra esta analogía mecánica aplicada al balance de masas. Su utilidad se debe principalmente a que puede visualizarse fácilmente en el diagrama de fases. La composición total se corresponde con el punto de apoyo de una palanca de longitud igual a la del tramo de la línea de temperatura constante en el interior de la región de dos fases. La masa de cada fase está suspendida en el extremo de la palanca correspondiente a su composición. La cantidad relativa de fase α es directamente proporcional a la longitud del «brazo opuesto de la palanca» ($= x_\beta - x$). Esta relación es la que permite determinar la cantidad relativa de cada fase mediante una simple inspección visual. Con esta última herramienta cuantitativa a mano, se procederá seguidamente al análisis paso a paso de la evolución de la microestructura.

EJEMPLO 9.3

Se enfría lentamente 1 kg de la aleación mostrada en la Figura 9.31 hasta que la composición de la fase líquida es de un 18 por ciento en peso del componente B y la de la solución sólida es de un 66 por ciento en peso del componente B. Calcúlese la cantidad de cada una de las fases.

SOLUCIÓN

Utilizando las Ecuaciones 9.9 y 9.10, se obtiene

$$m_L = \frac{x_{SS} - x}{x_{SS} - x_L}(1\text{ kg}) = \frac{66 - 50}{66 - 18}(1\text{ kg}) = 0.333\text{ kg} = 333\text{ g}$$

y

$$m_{SS} = \frac{x - x_L}{x_{SS} - x_L}(1\text{ kg}) = \frac{50 - 18}{66 - 18}(1\text{ kg}) = 0.667\text{ kg} = 667\text{ g}.$$

Nota. También se puede calcular m_{SS} de forma más directa teniendo en cuenta simplemente que $m_{SS} = 1000\text{ g} - m_L = (1000 - 333)\text{ g} = 667\text{ g}$. Sin embargo, se continuará empleando las Ecuaciones 9.9 y 9.10 en todos los ejemplos de este capítulo con la finalidad de adquirir práctica y a modo comprobación.

EJEMPLO 9.4

Para 1 kg de acero eutectoide a temperatura ambiente, se pide calcular la cantidad de cada una de las fases (α y Fe_3C) presentes.

SOLUCIÓN

Utilizando las Ecuaciones 9.9 y 9.10 y la Figura 9.19, se obtiene

$$m_\alpha = \frac{x_{Fe_3C} - x}{x_{Fe_3C} - x_\alpha}(1\text{ kg}) = \frac{6.69 - 0.77}{6.69 - 0}(1\text{ kg}) = 0.885\text{ kg} = 885\text{ g}$$

y

$$m_{Fe_3C} = \frac{x - x_\alpha}{x_{Fe_3C} - x_\alpha}(1\text{ kg}) = \frac{0.77 - 0}{6.69 - 0}(1\text{ kg}) = 0.115\text{ kg} = 115\text{ g}.$$

EJEMPLO 9.5

Una circona parcialmente estabilizada está compuesta de un 4 por ciento en peso de CaO. Este producto contiene algo de fase monoclínica junto con la fase cúbica, que es la base de la circona totalmente estabilizada. Estímese el porcentaje molar de cada fase presente a temperatura ambiente.

SOLUCIÓN

Teniendo en cuenta que 4 por ciento en peso de CaO = 8 por ciento molar de CaO y suponiendo que los límites de solubilidad mostrados en la Figura 9.30 no cam-

bian de forma significativa por debajo de 500 °C, se pueden emplear las Ecuaciones 9.9 y 9.10:

$$\% \text{ molar de fase monoclínica} = \frac{x_{cub} - x}{x_{cub} - x_{mono}} \times 100\% = \frac{15 - 8}{15 - 2} \times 100\%$$
$$= 53.8\% \text{ molar}$$

y

$$\% \text{ molar de fase cúbica} = \frac{x - x_{mono}}{x_{cub} - x_{mono}} \times 100\% = \frac{8 - 2}{15 - 2} \times 100\%$$
$$= 46.2\% \text{ molar.}$$

PROBLEMA 9.3

Supóngase que la aleación del Ejemplo 9.3 se vuelve a calentar hasta una temperatura en la cual la composición de la fase líquida es de un 48 por ciento en peso del componente B y la de la solución sólida es de un 90 por ciento en peso de B. Calcúlese la cantidad que corresponde a cada fase.

PROBLEMA 9.4

En el Ejemplo 9.4 se obtuvo la cantidad de cada una de las fases presentes en un acero eutectoide a temperatura ambiente. Repítase este cálculo para un acero con una composición global del 1.13 por ciento en peso de C.

PROBLEMA 9.5

En el Ejemplo 9.5 se calculó la distribución de fases de la circona parcialmente estabilizada. Repítanse los cálculos para una circona con un 5 por ciento en peso de CaO.



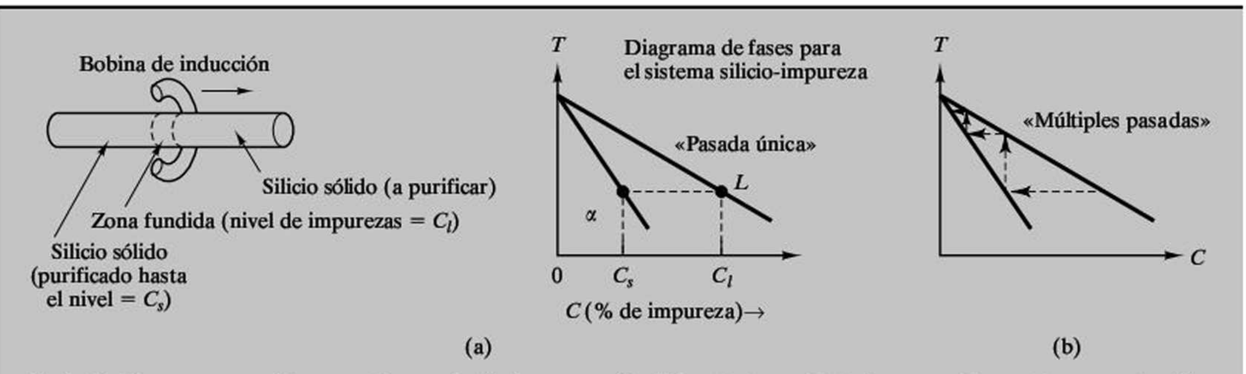
EL MUNDO MATERIAL

Purificación de semiconductores mediante fusión por zonas

En el Capítulo 3 se indicó cómo producir semiconductores con un alto grado de perfección estructural. En el Capítulo 17 se verá que los componentes electrónicos de estado sólido precisan que los semiconductores tengan un grado elevado de pureza química. Esta perfección química se debe a un proceso especial previo al crecimiento del cristal. Este proceso es, de hecho, una utilización creativa de los diagramas de fases.

Como se ve en la siguiente ilustración, una barra de material (por ejemplo, silicio), con un bajo nivel de impurezas, se modifica mediante la **fusión por zonas**. En esta técnica, una bobina produce por inducción una «zona» fundida localmente. A medida que la bobina va pasando a lo largo de la barra, la zona va avanzando. El material fundido solidifica en cuanto la bobina se aleja de él en su avance.

El siguiente diagrama de fases muestra que el contenido en impurezas en el líquido es sustancialmente mayor que en el sólido. En consecuencia, una única pasada de calentamiento por induc-



En la fusión por zonas, (a) una sola pasada de la «zona» fundida a lo largo de la barra conduce a la concentración de las impurezas en el líquido. Esto queda ilustrado por la naturaleza del diagrama de fases. (b) Múltiples pasadas de la zona fundida aumentan la purificación del sólido.

ción a lo largo de la barra, «barre» a las impurezas hacia un extremo a medida que avanza la zona líquida. La realización de múltiples pasadas sucesivas conduce a una purificación apreciable. Finalmente, los contaminantes serán barridos o desplazados hacia un extremo de la barra, que simplemente se corta y se desecha. En la barra se consiguen niveles de impurezas del orden de partes por billón, niveles que fueron necesarios para el desarrollo de los dispositivos electrónicos de estado sólido como se conocen hoy.

9.4. EVOLUCIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DURANTE EL ENFRIAMIENTO LENTO

Una vez alcanzado este punto, es posible seguir desde muy cerca la **evolución de la microestructura** en varios sistemas binarios. En todos los casos, se supondrá el enfriamiento de una composición dada desde la zona correspondiente a una única fase líquida. La microestructura evolucionará, por tanto, a lo largo del proceso de solidificación. Se considera únicamente el caso de enfriamiento *lento*, esto es, aquel en el que se consigue mantener la situación de equilibrio en todo instante. El estudio del efecto sobre la microestructura de los cambios más rápidos de temperatura es objeto del Capítulo 10, que trata de las microestructuras dependientes del tiempo que se obtienen mediante el tratamiento térmico.

Considérese de nuevo el diagrama binario más sencillo, esto es, aquél en que existe solubilidad total tanto en la fase líquida como en la fase sólida. La Figura 9.33 muestra la solidificación gradual de la composición 50 por ciento de A y 50 por ciento de B con la que se ha trabajado anteriormente (*véanse* las Figuras 9.6, 9.8 y 9.31). Se aplica la regla de la palanca (Figura 9.32) a tres temperaturas distintas dentro de la zona bifásica (L + SS). Es importante tener en cuenta que la apariencia de las microestructuras de la Figura 9.33 se corresponde directamente con la posición relativa de la composición total del sistema en la línea de temperatura constante correspondiente. A temperaturas elevadas (por ejemplo, T_1), la com-

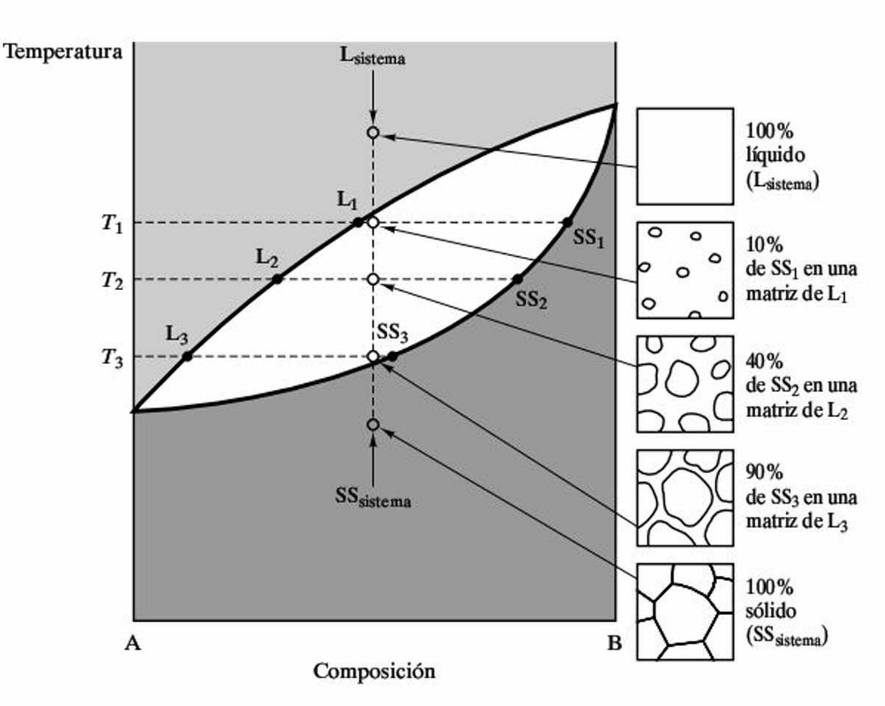


Figura 9.33. Evolución de la microestructura durante el enfriamiento lento de una composición 50 por ciento A-50 por ciento B en un diagrama de fases con solubilidad total en estado sólido. Para cada valor de temperatura, las cantidades de cada una de las fases de la microestructura se corresponden con un cálculo mediante la regla de la palanca. La microestructura a T_2 corresponde a los cálculos de la Figura 9.31.

posición total se encuentra próxima al límite de la fase líquida y la microestructura es predominantemente líquida. A temperaturas bajas (por ejemplo, T_3), la composición total se encuentra próxima al límite de la fase sólida, por lo que la microestructura es predominantemente sólida. Como cabe suponer, las composiciones de la fases líquida y sólida varían continuamente durante el enfriamiento a través de la zona bifásica. Para cada temperatura, sin embargo, las cantidades relativas de cada fase son tales que se cumple que la composición total es 50 por ciento A y 50 por ciento B, lo que constituye una manifestación directa de la regla de la palanca definida a partir del balance de masas de la Ecuación 9.8.

Para comprender la evolución de la microestructura en la eutéctica binaria resulta de gran ayuda la regla de la palanca. El caso correspondiente a la composición eutéctica es trivial y fue ilustrado previamente (*véanse* las Figuras 9.12 y 9.15). La Figura 9.34 muestra una repetición de dichos casos con algo más de detalle. Cabe hacer un comentario adicional acerca de que la composición de cada fase de solución sólida (α y β) y sus cantidades relativas van a cambiar ligeramente por debajo de la temperatura eutéctica. El efecto que estos cambios (correspondientes a un ajuste de composición gracias a la difusión en estado sólido) tienen en la microestructura es, generalmente, pequeño.

La evolución microestructural de una composición no eutéctica es más compleja. La Figura 9.35 muestra la evolución de la microestructura de una **composición hipereutéctica** (composición mayor que la de la eutéctica). El crecimiento gradual de los cristales de β por encima de la temperatura de la eutéctica es comparable al proceso mostrado en la Figura 9.33 para el diagrama de solubilidad total en estado sólido. La única diferencia consiste en que, en la Figura 9.35, el crecimiento de estos cristales se detiene al alcanzar la temperatura eutéctica con sólo

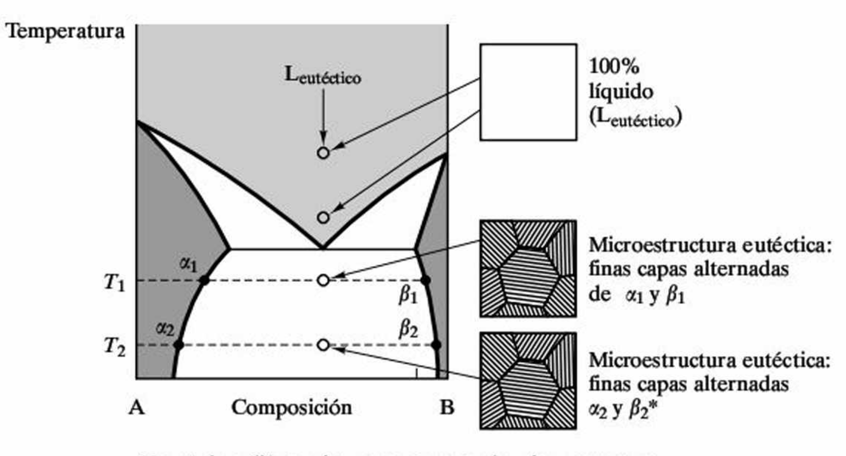


Figura 9.34. Evolución de la microestructura durante el enfriamiento lento de una composición eutéctica.

*Las únicas diferencias con respecto a la microestructura correspondiente a T_1 son las composiciones de las fases y las cantidades relativas de cada fase. Por ejemplo, la cantidad de β será proporcional a:

$$\frac{x_{\text{eutéctico}} - x_\alpha}{x_\beta - x_\alpha}.$$

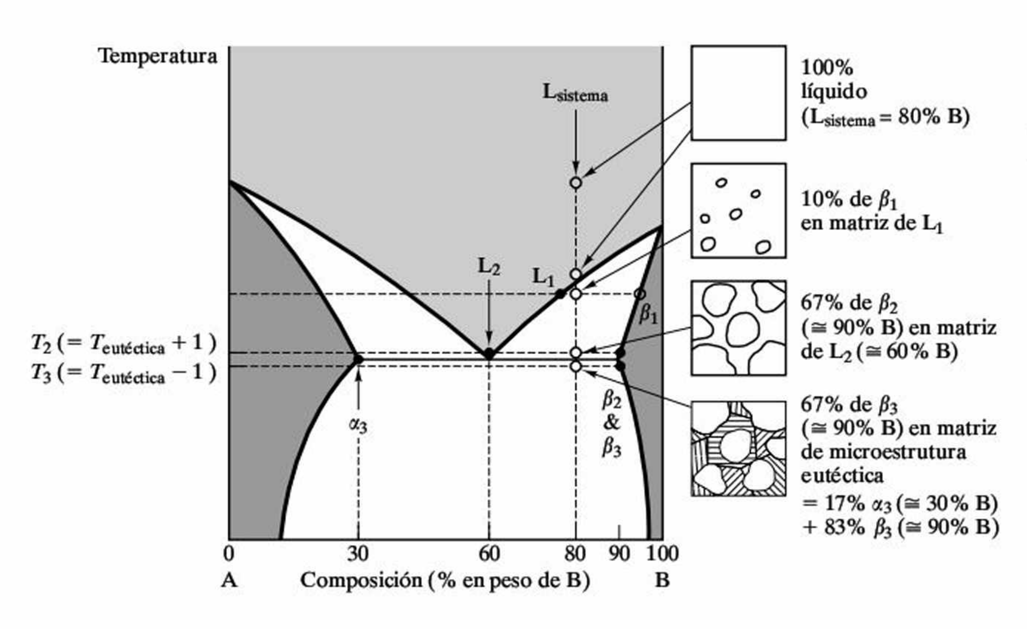


Figura 9.35. Evolución de la microestructura durante el enfriamiento lento de una composición hipereutéctica.

un 67 por ciento de la microestructura solidificada. La solidificación final tiene lugar cuando el líquido restante (con la composición de la eutéctica) se transforma bruscamente en la microestructura eutéctica al ser enfriado a través de la temperatura de la reacción eutéctica. En cierto modo, se puede considerar que el 33 por ciento de la microestructura, que es líquida justo por encima de la temperatura eutéctica, experimenta la reacción eutéctica que se ilustra en la Figura 9.34. La regla de la palanca aplicada a una temperatura justo por debajo de la temperatura eutéctica (T_3 en la Figura 9.35) indica correctamente que la microestructura es

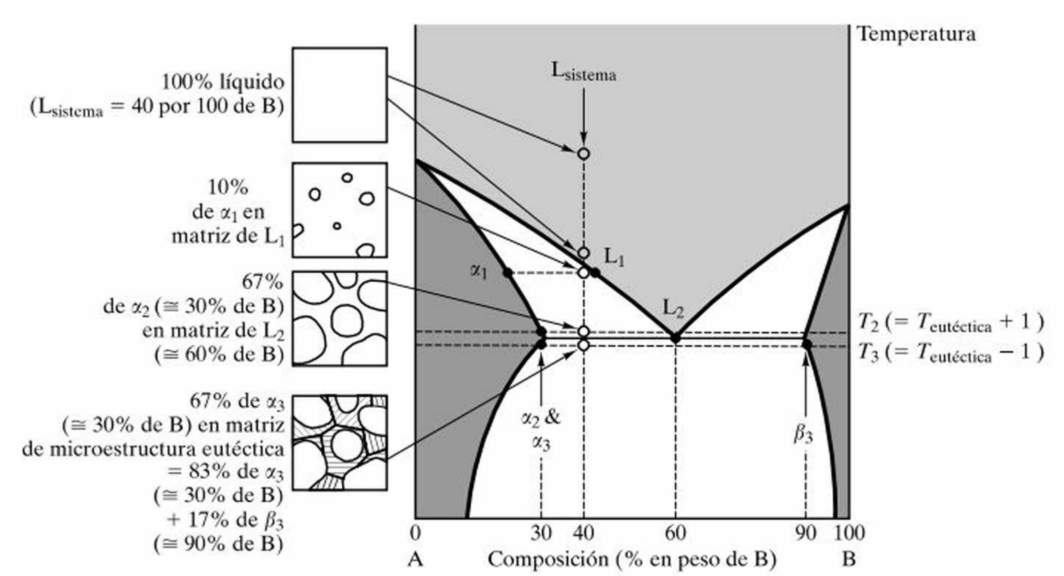
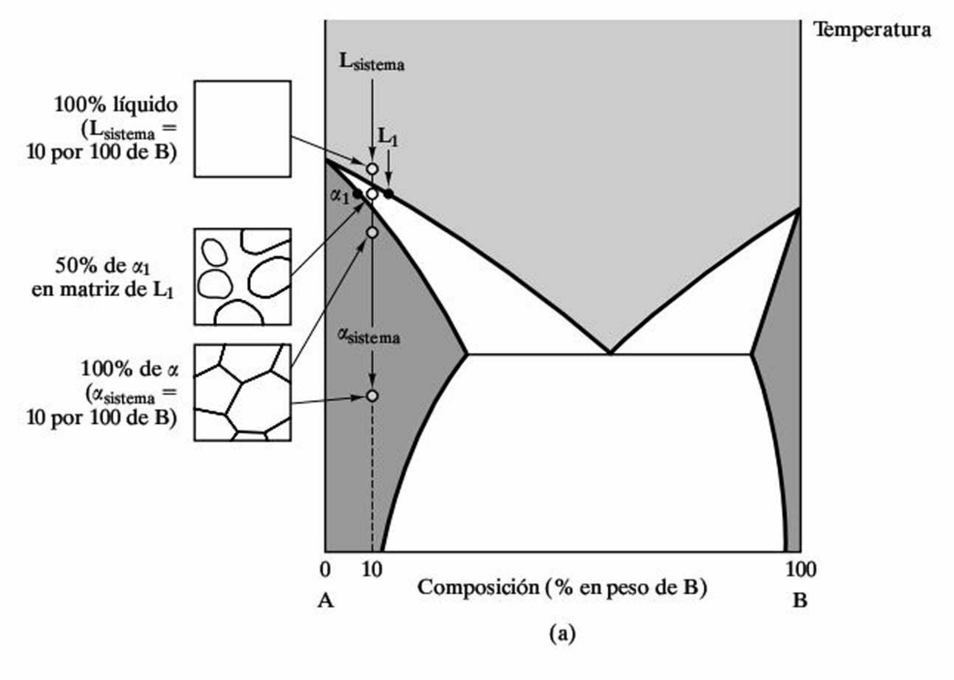


Figura 9.36. Evolución de la microestructura durante el enfriamiento lento de una composición hipoeutéctica.

17 por ciento α_3 y 83 por ciento β_3. Sin embargo, el seguimiento de toda la secuencia de enfriamiento indica que la fase β se encuentra presente de dos formas distintas. Los granos grandes que se forman durante el enfriamiento lento a través de la zona bifásica (L + β) se denominan fase β **proeutéctica**; esto es, aparecen «antes que la eutéctica». La fase β más fina que forma parte de la fase eutéctica laminar se denomina apropiadamente *fase β eutéctica.*

La Figura 9.36 muestra una situación similar correspondiente a una **composición hipoeutéctica** (composición inferior a la de la eutéctica). El caso es análogo al de la composición hipereutéctica. En la Figura 9.36 se observa la formación de grandes granos de fase α proeutéctica junto con la microestructura eutéctica compuesta por capas de α y β. La Figura 9.37 muestra otros dos tipos de evolución microestructural. Para una composición total con 10 por ciento de B, la situación es bastante similar a la del diagrama binario con solubilidad total en estado sólido de la Figura 9.33. La solidificación conduce a la formación de una única fase de solución sólida que permanece estable durante el enfriamiento hasta temperaturas bajas. La composición con 20 por ciento de B se comporta de forma similar excepto por el hecho de que en el enfriamiento la fase α se satura con los átomos de B. Un enfriamiento a temperaturas más bajas conduce a la precipitación de una pequeña cantidad de fase β. En la Figura 9.37b se muestra esta precipitación en los bordes de grano. En algunos sistemas, la segunda fase precipita en el interior de los granos. Para un sistema concreto, la morfología de la segunda fase puede ser función de la velocidad de enfriamiento. En la Sección 10.4 se verá un caso de este tipo en el sistema Al-Cu, en el que el endurecimiento por precipitación es un importante ejemplo de tratamiento térmico.

Con la variedad de casos expuestos en esta sección, es posible estudiar cualquier composición en cualquiera de los sistemas binarios presentados en este capítulo, incluyendo los diagramas generales mostrados en la Figura 9.25b.



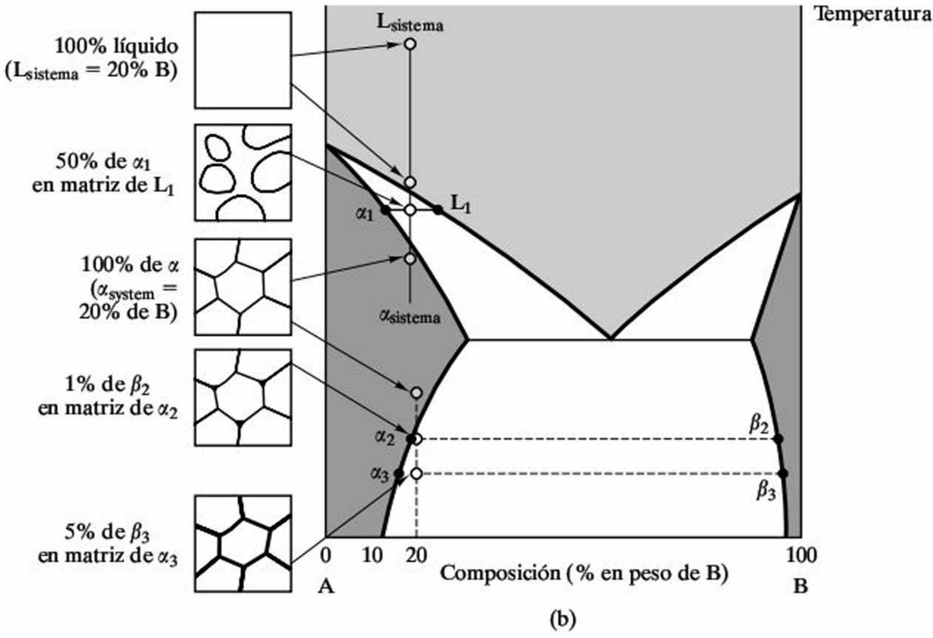


Figura 9.37. Evolución de la microestructura de dos composiciones que evitan la reacción eutéctica.

La secuencia de enfriamiento de una **fundición blanca** (*véase* también el Capítulo 11) se muestra en la Figura 9.38. La microestructura esquemática puede compararse con la micrografía de la Figura 11.1a. En la Figura 9.39 se muestra la reacción eutectoide que da lugar a la perlita. La composición eutectoide (0.77 por ciento en peso de C) se encuentra próxima a la del acero al carbono no aleado 1080 (*véase* la Tabla 11.1). Muchos de los diagramas de fases para el sistema

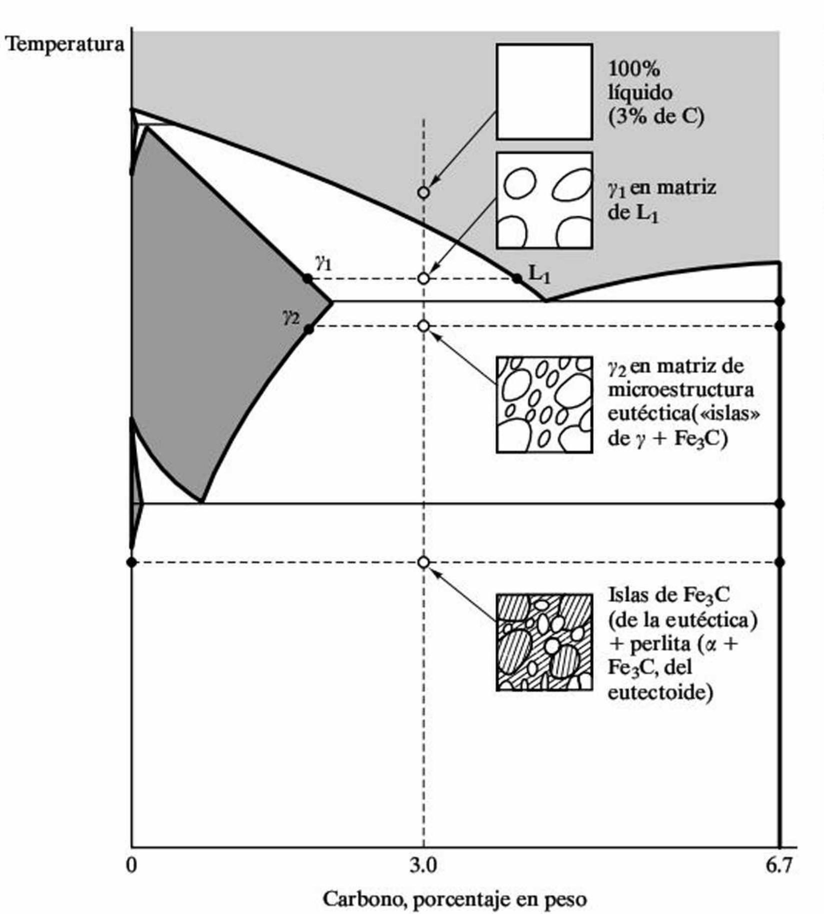


Figura 9.38. Evolución microestructural de una fundición blanca (con un 3.0 por ciento en peso de C) mostrada con la ayuda del diagrama de fases Fe-Fe_3C. El esquema resultante (a baja temperatura) puede compararse con la micrografía de la Figura 11.1a.

Fe-Fe_3C redondean la composición eutectoide al 0.8 por ciento en peso de C. En la práctica, cualquier composición cercana al 0.77 por ciento en peso de C proporcionará una microestructura predominantemente eutectoide. La microestructura real de la perlita se muestra en la micrografía de la Figura 9.2. La Figura 9.40 muestra la evolución microestructural de una **composición hipereutectoide** (superior a la composición eutectoide de 0.77 por ciento en peso de C). Este caso es similar, desde muchos puntos de vista, a la secuencia de enfriamiento mostrada en la Figura 9.35 para una composición hipereutéctica. Una diferencia fundamental entre ambos consiste en que la cementita (Fe_3C) **proeutectoide** constituye la matriz de la microestructura final, mientras que la fase proeutéctica de la Figura 9.35 era la fase aislada. Este hecho es debido a que la precipitación de la cementita proeutectoide es una transformación en estado sólido que se ve favorecida en los bordes de grano. La Figura 9.41 ilustra la evolución de la microestructura para una **composición hipoeutectoide** (con un contenido en peso de carbono inferior al 0.77 por ciento).

El sistema Fe-C (Figura 9.20) proporciona un ejemplo de la evolución de la microestructura de una **fundición gris** (Figura 9.42). Este esquema puede compararse con la micrografía de la Figura 11.1b.

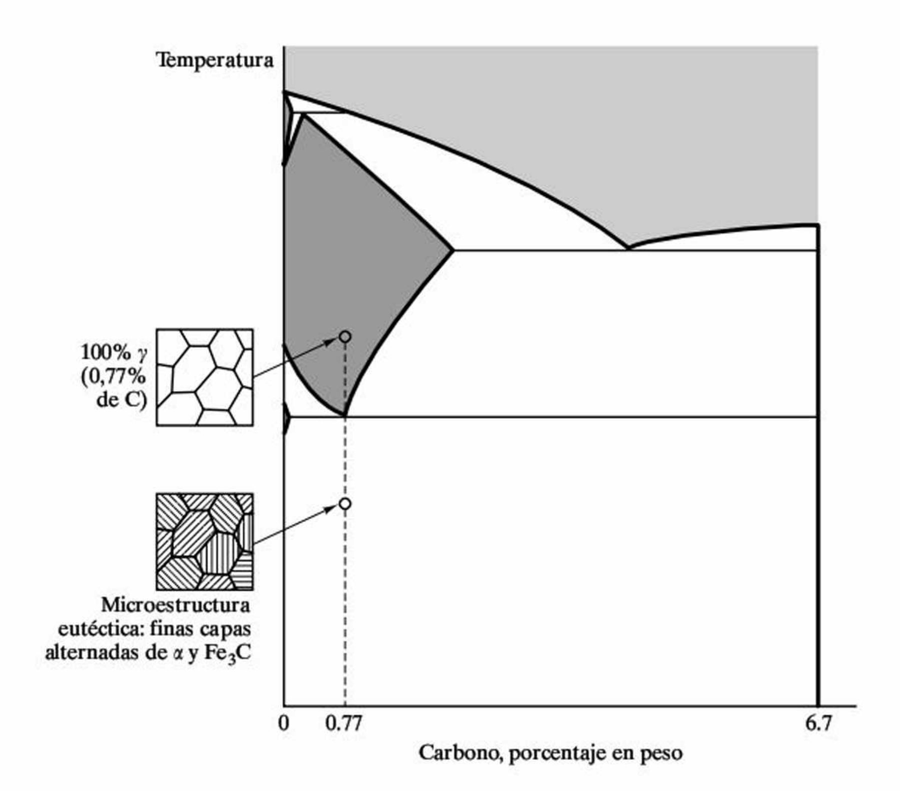


Figura 9.39. Evolución de la microestructura de un acero eutectoide (con un 0.77 por ciento en peso de C). El esquema resultante (a baja temperatura) se puede comparar con la micrografía de la Figura 9.2.

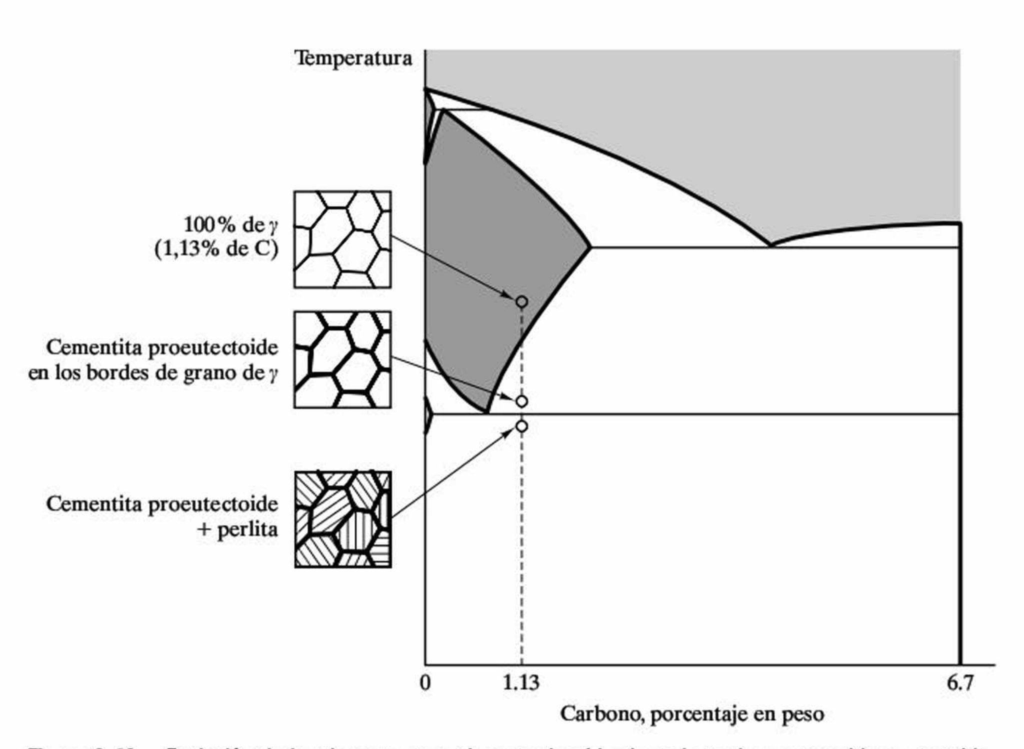


Figura 9.40. Evolución de la microestructura durante el enfriamiento lento de un acero hipereutectoide (con 1.13 por ciento en peso de C).

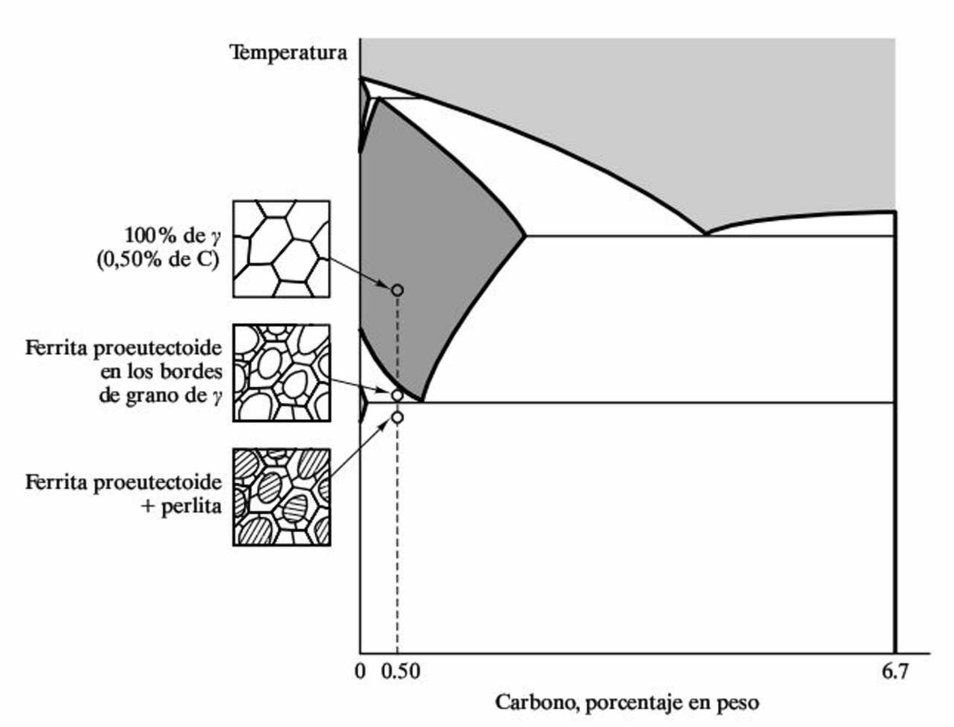


Figura 9.41. Evolución de la microestructura durante enfriamiento lento de un acero hipoeutectoide (con 0.50 por ciento en peso de C).

EJEMPLO 9.6

La Figura 9.35 muestra la evolución microestructural de una aleación con un 80 por ciento en peso de B. Considérese 1 kg de una aleación con 70 por ciento en peso de B.

(a) Calcúlese la cantidad de fase β presente a la temperatura T_3.

(b) Calcúlese qué fracción en peso de esta fase β a la temperatura T_3 es proeutéctica.

Solución

(a) Empleando la Ecuación 9.10, se obtiene

$$m_{\beta,T_3} = \frac{x - x_\alpha}{x_\beta - x_\alpha}(1 \text{ kg}) = \frac{70 - 30}{90 - 30}(1 \text{ kg}) = 0.667 \text{ kg} = 667 \text{ g}.$$

(b) La fase β proeutéctica es la que se encontraba presente en la microestructura a la temperatura T_2:

$$m_{\beta,T_2} = \frac{x - x_L}{x_\beta - x_L}(1 \text{ kg}) = \frac{70 - 60}{90 - 60}(1 \text{ kg}) = 0.333 \text{ kg} = 333 \text{ g}.$$

Esta frac\u00ión de la microestructura se retiene durante el enfriamiento a través de la temperatura eutéctica, proporcionando

$$\text{fracción proeutéctica} = \frac{\beta \text{ proeutéctica}}{\beta \text{ total}} = \frac{333 \text{ g}}{667 \text{ g}} = 0.50.$$

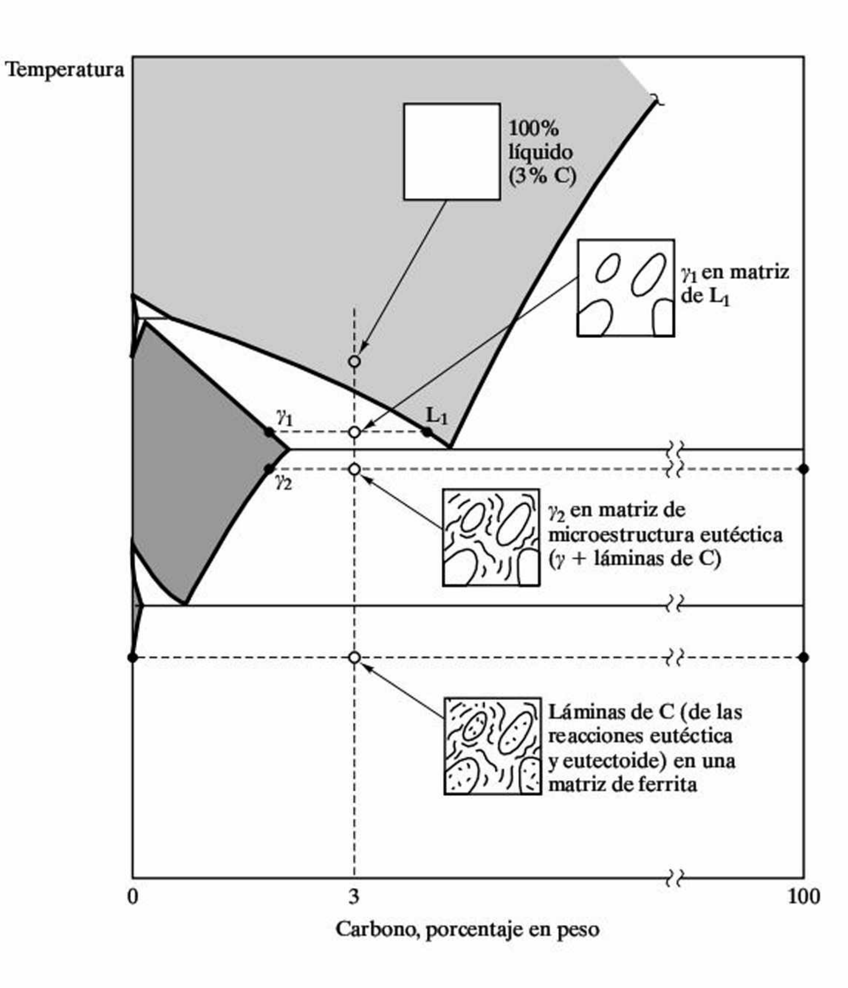


Figura 9.42. Evolución de la microestructura de una fundición gris (con un 3.0 por ciento en peso de C) mostrada en el diagrama de fases Fe-C. El esquema resultante a baja temperatura puede compararse con la micrografía de la Figura 11.1b. Existe una gran diferencia en el hecho de que, en la microestructura real, se formó una cantidad sustanciosa de perlita metaestable a la temperatura eutectoide. También resulta interesante comparar este esquema con el correspondiente a la fundición blanca de la Figura 9.38. En este diagrama de dos componentes no se muestra la pequeña cantidad de silicio añadida para favorecer la precipitación de grafito.

EJEMPLO 9.7

Para 1 kg de un acero con 0.5 por ciento en peso de C, calcúlese la cantidad de fase α proeutectoide presente en los bordes de grano.

Solución

Utilizando la Figura 9.41 como ilustración y la Figura 9.19 para la realización de los cálculos, se debe calcular la cantidad de fase α en equilibrio a 728 °C (es decir, un grado por encima de la temperatura eutectoide). Utilizando la Ecuación 9.9, se tiene

$$m_\alpha = \frac{x_\gamma - x}{x_\gamma - x_\alpha}\,(1\text{ kg}) = \frac{0.77 - 0.50}{0.77 - 0.02}\,(1\text{ kg}) = 0.360\text{ kg} = 360\text{ g}.$$

Nota. Tal vez el lector haya notado que en este cálculo cercano a la composición eutectoide se empleó un valor de x_α representativo de la solubilidad máxima del carbono en el Fe-α (0.02 por ciento en peso). A temperatura ambiente (*véase* el Ejemplo 9.4), esta solubilidad está muy cercana a cero.

EJEMPLO 9.8

Para 1 kg de una fundición gris con un 3 por ciento en peso de C, se pide calcular la cantidad de placas de grafito presentes en la microestructura **(a)** a 1153 °C y **(b)** a temperatura ambiente.

SOLUCIÓN

(a) Empleando las Figuras 9.20 y 9.42, se observa que la temperatura de 1153 °C está justo por debajo de la temperatura eutéctica. Usando la Ecuación 9.10, se obtiene

$$m_C = \frac{x - x_\gamma}{x_C - x_\gamma}(1\ \text{kg}) = \frac{3.00 - 2.08}{100 - 2.08}(1\ \text{kg}) = 0.00940\ \text{kg} = 9.40\ \text{g}.$$

(b) A temperatura ambiente, se obtiene

$$m_C = \frac{x - x_\alpha}{x_C - x_\alpha}(1\ \text{kg}) = \frac{3.00 - 0}{100 - 0}(1\ \text{kg}) = 0.030\ \text{kg} = 30.0\ \text{g}.$$

Nota. Estos resultados se derivan del sistema ideal de la Figura 9.42 y no tienen en cuenta la posibilidad de formación de una perlita metaestable.

EJEMPLO 9.9

Considérese 1 kg de una aleación de moldeo de aluminio con un 10 por ciento en peso de silicio.

(a) Durante el enfriamiento, ¿a qué temperatura aparecerá el primer sólido?
(b) ¿Cuál es la primera fase sólida y cuál es su composición?
(c) ¿A qué temperatura solidificará completamente la aleación?
(d) ¿Qué cantidad de fase proeutéctica se encontrará en la microestructura?
(e) ¿Cómo se distribuye el silicio en la microestructura a 576 °C?

SOLUCIÓN

Se sigue la evolución de la microestructura con ayuda de la Figura 9.13.

(a) Para esta composición el líquidus corresponde a ∼595 °C.
(b) Es una solución sólida α con una composición de ∼1 por ciento en peso de Si.
(c) A la temperatura eutéctica, 577 °C.
(d) Prácticamente toda la fase α proeutéctica se habrá formado en torno a los 578 °C. Empleando la Ecuación 9.9, se obtiene

$$m_\alpha = \frac{x_L - x}{x_L - x_\alpha}(1\ \text{kg}) = \frac{12.6 - 10}{12.6 - 1.6}(1\ \text{kg}) = 0.236\ \text{kg} = 236\ \text{g}.$$

(e) A 576 °C, la microestructura total es $\alpha + \beta$. Las cantidad de cada fase es

$$m_\alpha = \frac{x_\beta - x}{x_\beta - x_\alpha}(1\ \text{kg}) = \frac{100 - 10}{100 - 1.6}(1\ \text{kg}) = 0.915\ \text{kg} = 915\ \text{g}$$

y

$$m_\beta = \frac{x - x_\alpha}{x_\beta - x_\alpha}(1\ \text{kg}) = \frac{10 - 1.6}{100 - 1.6}(1\ \text{kg}) = 0.085\ \text{kg} = 85\ \text{g}.$$

Pero se vio en (d) que 286 g de la fase α se presentan en forma de granos relativamente grandes de fase proeutéctica, dando

$$\alpha_{\text{eutéctica}} = \alpha_{\text{total}} - \alpha_{\text{proeutéctica}} = 915\ \text{g} - 236\ \text{g} = 679\ \text{g}.$$

La distribución del silicio se obtiene, entonces, multiplicando su fracción en peso en cada región microestructural por la cantidad de esa región:

$$\text{Si en la fase } \alpha \text{ proeutéctica} = (0.016)(236\ \text{g}) = 3.8\ \text{g},$$

$$\text{Si en la fase } \alpha \text{ eutéctica} = (0.016)(679\ \text{g}) = 10.9\ \text{g}$$

y

$$\text{Si en la fase } \beta \text{ eutéctica} = (1.000)(85\ \text{g}) = 85.0\ \text{g}.$$

Finalmente, nótese que la masa total de silicio en las tres regiones suma 99.7 g en lugar de 100.0 g (= 10 por ciento en peso del total de la aleación) debido a errores de redondeo.

EJEMPLO 9.10

La solubilidad del cobre en el aluminio cae casi a cero a 100 °C. ¿Cuál es la máxima cantidad de fase θ que precipitará en una aleación con 4.5 por ciento en peso de cobre, templada y madurada a 100 °C? Exprésese la respuesta en tanto por ciento en peso.

Solución

Como se indica en la Figura 9.27, el límite de solubilidad de la fase θ es esencialmente invariable con la temperatura por debajo de ~400 °C y está próximo a una composición del 53 por ciento en peso de cobre. Usando la Ecuación 9.10, se obtiene

$$\%\ \text{en peso de } \theta = \frac{x - x_\kappa}{x_\theta - x_\kappa} \times 100\% = \frac{4.5 - 0}{53 - 0} \times 100\% = 8.49\%.$$

EJEMPLO 9.11

En el Ejemplo 9.1 se consideró una aleación para soldadura 50:50 Pb-Sn.

(a) Para una temperatura de 200 °C, determínense (i) las fases presentes, (ii) sus composiciones y (iii) sus cantidades relativas (expresadas en tanto por ciento en peso).

(b) Repítase la parte (a) para 100 °C.

SOLUCIÓN

(a) Empleando la Figura 9.16 se obtienen los siguientes resultados a 200 ºC:

i. Las fases son α y líquido.

ii. La composición de la fase α es $\sim$18 por ciento en peso de Sn y la de la fase L es $\sim$54 por ciento en peso en Sn.

iii. A partir de las Ecuaciones 9.9 y 9.10 se tiene

$$\% \text{ en peso de } \alpha = \frac{x_L - x}{x_L - x_\alpha} \times 100\% = \frac{54 - 50}{54 - 18} \times 100\% = 11.1\%$$

y

$$\% \text{ en peso de L} = \frac{x - x_\alpha}{x_L - x_\alpha} \times 100\% = \frac{50 - 18}{54 - 18} \times 100\% = 88.9\%.$$

(b) Análogamente, a 100 ºC se obtiene

i. α y β.

ii. α tiene $\sim$5 por ciento en peso de Sn y β tiene $\sim$99 por ciento en peso de Sn.

iii. $$\% \text{ en peso de } \alpha = \frac{x_\beta - x}{x_\beta - x_\alpha} \times 100\% = \frac{99 - 50}{99 - 5} \times 100\% = 52.1\%$$

y

$$\% \text{ en peso de } \beta = \frac{x - x_\alpha}{x_\beta - x_\alpha} \times 100\% = \frac{50 - 5}{99 - 5} \times 100\% = 47.9\%.$$

EJEMPLO 9.12

Un material cerámico refractario de arcilla puede obtenerse al calentar la materia prima, caolín, $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$, eliminando el agua de hidratación. Determínense las fases presentes, composiciones y cantidades en la microestructura resultante (por debajo de la temperatura eutéctica).

SOLUCIÓN

Un ligero ajuste de la fórmula del caolín permite apreciar más fácilmente la formación de este cerámico:

$$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4 = Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O.$$

El calentamiento da

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{\text{calor}} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O\uparrow$$

Entonces, el sólido restante tiene una composición

$$\% \text{ en peso de } Al_2O_3 = \frac{\text{moles de } Al_2O_3}{\text{moles de } Al_2O_3 + \text{moles de } SiO_2} \times 100\%$$

$$= \frac{1}{1 + 2} \times 100\% = 3.3\%.$$

Empleando la Figura 9.23 se ve que la composición total cae dentro de la región bifásica SiO_2 + mullita por debajo de la temperatura eutéctica. La composición del SiO_2 es 0 por ciento molar en Al_2O_3 (es decir, 100 por ciento SiO_2). La composición de la mullita es 60 por ciento molar en Al_2O_3.

Al utilizar las Ecuaciones 9.9 y 9.10, se obtiene

$$\% \text{ molar de } SiO_2 = \frac{x_{\text{mullita}} - x}{x_{\text{mullita}} - x_{SiO_2}} \times 100\% = \frac{60 - 33.3}{60 - 0} \times 100\% = 44.5\% \text{ molar}$$

y

$$\% \text{ molar de mullita} = \frac{x - x_{SiO_2}}{x_{\text{mullita}} - x_{SiO_2}} \times 100\% = \frac{33.3 - 0}{60 - 0} \times 100\% = 55.5\% \text{ molar.}$$

Nota. Como el diagrama de fases Al_2O_3-SiO_2 se presenta en porcentaje molar, se han realizado los cálculos en un sistema consistente. Convertir los resultados en porcentajes en peso sería una tarea sencilla con los datos del Apéndice I.

PROBLEMA 9.6

En el Ejemplo 9.6 se obtuvo información microestructural acerca de la fase β para una aleación con un 70 por ciento en peso de B. Calcúlese de forma similar **(a)** la cantidad de fase α presente a la temperatura T_3 para 1 kg de una aleación con 50 por ciento en peso de B, y **(b)** la fracción en peso de esta fase α a la temperatura T_3 que es proeutéctica. (*Véase* también la Figura 9.36.)

PROBLEMA 9.7

Calcúlese la cantidad de cementita proeutectoide en los bordes de grano de 1 kg del acero hipereutectoide con un 1.13 por ciento en peso de carbono ilustrado en la Figura 9.40. (*Véase* el Ejemplo 9.7.)

PROBLEMA 9.8

En el Ejemplo 9.8 se calculó la cantidad de carbono en 1 kg de una fundición gris con un 3 por ciento en peso de C a dos temperaturas distintas. Represéntese gráficamente la cantidad de carbono en función de la temperatura a lo largo del intervalo de temperatura comprendido entre 1135 °C y la temperatura ambiente.

PROBLEMA 9.9

En el Ejemplo 9.9 se siguió la evolución de la microestructura de 1 kg de una aleación con un 10 por ciento en peso de Si y un 90 por ciento en peso de Al. Repítase este problema para una aleación con un 20 por ciento en peso de Si y un 80 por ciento en peso de Al.

PROBLEMA 9.10

En el Ejemplo 9.10 se calculó el porcentaje en peso de la fase θ a temperatura ambiente en una aleación con 95.5 Al-4.5 Cu. Represéntese gráficamente el porcentaje en peso de la fase θ (en función de la temperatura) durante un enfriamiento lento a lo largo de un intervalo de temperatura comprendido entre 548 °C y la temperatura ambiente.

PROBLEMA 9.11

Calcúlense las microestructuras de **(a)** una aleación para soldadura 40:60 Pb—Sn y **(b)** una aleación para soldadura 60:40 Pb—Sn, a 200 °C y 100 °C. (*Véase* el Ejemplo 9.11.)

PROBLEMA 9.12

En la nota del final del Ejemplo 9.12, se indica que los resultados pueden convertirse fácilmente en porcentaje en peso. Efectúense dichas conversiones.

RESUMEN

La evolución de la microestructura durante el enfriamiento lento desde el estado líquido puede analizarse mediante los diagramas de fases. Estos «mapas» permiten identificar la cantidad y composición de las fases que son estables a cada temperatura. Los diagramas de fases pueden considerarse como representaciones gráficas de la regla de las fases de Gibbs. En este capítulo, el análisis se limitó a los diagramas binarios, que representan las fases presentes a varias temperaturas y composiciones (con la presión constante e igual a 1 atm) en sistemas de dos componentes.

Es posible encontrar varios tipos de diagramas binarios. Para componentes muy similares, puede presentarse solubilidad total tanto en estado sólido como en estado líquido. En la región bifásica (solución líquida + solución sólida), la composición de cada fase está indicada por una línea de temperatura constante. Muchos sistemas binarios presentan una reacción eutéctica en la cual una composición de bajo punto de fusión (eutéctica) genera una microestructura de dos fases con grano fino. Estos diagramas eutécticos se encuentran asociados a una solubilidad parcial en el estado sólido. La analogía en estado sólido a la reacción eutéctica es la reacción eutectoide, en la cual una única fase sólida se transforma durante el enfriamiento en una microestructura de grano fino formada por otras dos fases sólidas. La reacción peritéctica representa la fusión incongruente de un compuesto sólido. En la fusión el compuesto se transforma en un líquido y otro sólido, cada uno de ellos con una composición distinta a la del compuesto original. Muchos diagramas binarios incluyen compuestos intermedios, lo que les proporciona una apariencia relativamente compleja. Sin embargo, tales diagramas binarios generales se pueden reducir siempre a diagramas binarios simples asociados a la composición total de interés.

La línea de temperatura constante que identifica la composición de las fases en la zona bifásica también se puede emplear para calcular la cantidad presente de cada fase. Esto se lleva a cabo mediante la regla de la palanca, en la cual la línea de temperatura constante se trata como una palanca con su punto de apoyo situado en la composición total. Las cantidades de ambas fases son tales que «equilibran la palanca». La regla de la palanca es, por supuesto, una analogía mecánica, pero se deduce directamente del equilibrio de masas del sistema de dos fases. Además, esta regla puede emplearse para analizar la evolución microestructural experimentada por una cierta composición total al ser enfriada lentamente desde su temperatu-

ra de fusión, lo que resulta especialmente útil para comprender la microestructura que da como resultado en una composición próxima a la composición eutéctica. En este capítulo también se presentaron varios diagramas binarios de importancia para las industrias de los metales y los materiales cerámicos. Se puso especial énfasis en el sistema Fe-Fe_3C, que proporciona la mayor base científica para las industrias del hierro y el acero.

TÉRMINOS CLAVE

austenita
componente
composición eutéctica
composición hipereutéctica
composición hipereutectoide
composición hipoeutéctica
composición hipoeutectoide
compuesto intermedio
diagrama binario
diagrama de fases
diagrama eutéctico
diagrama eutectoide
diagrama general
diagrama peritéctico
diagrama ternario
estado
equilibrio de masas
evolución microstructural
fase
fundición blanca
fundición gris
fusión congruente
fusión incongruente
fusión por zonas
grados de libertad
línea de temperatura constante
líquidus
metaestable
proeutéctico
proeutectoide
punto de estado
punto invariante
reacción eutéctica
reacción peritéctica
regla de la palanca
regla de las fases de Gibbs
sólidus
solubilidad total en estado sólido
temperatura eutéctica
variables de estado

REFERENCIAS

ASM Handbook, Vol. 3: *Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, Ohio, 1992.

Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., Vols. 1-3, T. B. Massalski, *et al.*, Eds., ASM International, Materials Park, Ohio, 1990. Es el resultado de un programa de cooperación entre ASM y El Instituto Nacional de Normativa y Tecnología de los Estados Unidos para la revisión crítica de los diagramas de fases de 4700 sistemas.

Phase Equilibria Diagrams, Vols. 1-13, American Ceramic Society, Westerville, OH 1964 − 2002.

PROBLEMAS

Sección 9.1 • La regla de las fases

9.1. Aplíquese la regla de las fases de Gibbs a los distintos puntos del diagrama de fases de un único componente del H_2O (Figura 9.3).

9.2. Aplíquese la regla de las fases de Gibbs a los distintos puntos del diagrama de fases de un único componente del hierro (Figura 9.4).

9.3. Calcúlense los grados de libertad de una aleación 50:50 cobre-níquel a **(a)** 1400 °C, donde existe una única fase líquida; **(b)** 1300 °C, donde existe una mezcla de dos fases, de líquido y solución sólida, y **(c)** 1200 °C, donde existe una única fase de solución sólida. Considérese una presión constante de 1 atm sobre la aleación en cada caso.

9.4. En la Figura 9.7 se aplicó la regla de las fases de Gibbs a un diagrama de fases hipotético. De forma similar, aplíquese la regla de las fases a un esquema del diagrama de fases Pb-Sn (Figura 9.16).

9.5. Aplíquese la regla de las fases de Gibbs a un esquema del diagrama de fases MgO-Al_2O_3 (Figura 9.26).

9.6. Aplíquese la regla de las fases de Gibbs a los distintos puntos del diagrama de fases Al_2O_3-SiO_2 (Figura 9.23).

Sección 9.2 • El diagrama de fases

9.7. Descríbase cualitativamente la evolución microestructural que tiene lugar en el enfriamiento lento de un metal fundido compuesto a partes iguales (en peso) de cobre y níquel (*véase* la Figura 9.9).

9.8. Descríbase cualitativamente la evolución microestructural que tiene lugar durante el enfriamiento lento de un metal fundido compuesto por un 50 por ciento en peso de Al y un 50 por ciento en peso de Si (*véase* la Figura 9.13).

9.9. Descríbase cualitativamente la evolución microestructural que tiene lugar durante el enfriamiento lento de un metal fundido compuesto por un 87.4 por ciento en peso de Al y un 12.6 por ciento en peso de Si (*véase* la Figura 9.13).

9.10. Descríbase cualitativamente la evolución microestructural correspondiente al enfriamiento lento de un metal fundido compuesto de **(a)** un 10 por ciento en peso de Pb y un 90 por ciento en peso de Sn, **(b)** un 40 por ciento en peso de Pb y un 60 por ciento en peso de Sn, y **(c)** un 50 por ciento en peso de Pb y un 50 por ciento en peso de Sn (*véase* la Figura 9.16).

9.11. Repítase el Problema 9.10 para un metal fundido con un 38.1 por ciento en peso de Pb y un 61.9 por ciento en peso de Sn.

9.12. Descríbase cualitativamente la evolución microestructural que tiene lugar en el enfriamiento lento de una aleación con partes iguales (en peso) de aluminio y fase θ (Al_2Cu) (*véase* la Figura 9.27).

9.13. Descríbase cualitativamente la evolución microestructural que tiene lugar durante el enfriamiento lento de un metal fundido compuesto de **(a)** un 20 por ciento en peso de Mg y un 80 por ciento en peso de Al y **(b)** un 80 por ciento en peso de Mg y un 20 por ciento en peso de Al (*véase* la Figura 9.28).

9.14. Descríbase cualitativamente la evolución microestructural que tiene lugar durante el enfriamiento lento de un latón 30:70 (Cu con 30 por ciento en peso de Zn). *Véase* la Figura 9.29 para el diagrama de fases Cu-Zn.

9.15. Repítase el Problema 9.14 para un latón 35:65.

9.16. Descríbase cualitativamente la evolución microestructural correspondiente al enfriamiento lento de **(a)** un material cerámico con un 50 por ciento molar de Al_2O_3 y un 50 por ciento molar de SiO_2 y **(b)** un material cerámico con un 70 por ciento molar de Al_2O_3 y un 30 por ciento molar de SiO_2 (*véase* la Figura 9.23).

Sección 9.3 • La regla de la palanca

9.17. Calcúlese la cantidad de cada una de las fases presentes en 1 kg de una aleación con un 50 por ciento en peso de Ni y un 50 por ciento en peso de Cu a **(a)** 1400 °C, **(b)** 1300 °C y **(c)** 1200 °C (*véase* la Figura 9.9).

9.18. Calcúlese la cantidad de cada una de las fases presentes en 1 kg de una aleación para soldadura con un 50 por ciento en peso de Pb y un 50 por ciento en peso de Sn a **(a)** 300 °C, **(b)** 200 °C, **(c)** 100 °C y **(d)** 0 °C (*véase* la Figura 9.16).

9.19. Repítase el Problema 9.18 para una aleación para soldadura con un 60 por ciento en peso de Pb y un 40 por ciento en peso de Sn.

9.20. Repítase el Problema 9.18 para una aleación para soldadura con un 80 por ciento en peso de Pb y un 20 por ciento en peso de Sn.

9.21. Calcúlese la cantidad de cada una de las fases presentes en 50 kg de un latón compuesto por un 35 por ciento en peso de Zn y un 65 por ciento en peso de Cu a **(a)** 1000 °C, **(b)** 900 °C, **(c)** 800 °C, **(d)** 700 °C, **(e)** 100 °C y **(f)** 0 °C (*véase* la Figura 9.29).

9.22. Una parte del aluminio de una capa de «metalización» de un equipo electrónico de estado sólido se ha difundido dentro del sustrato de silicio. Cerca de la superficie, el silicio tiene una concentración total del 1.0 por 100 en peso de Al. En esta zona, ¿qué porcentaje de la microestructura estará compuesto de precipitados de fase α suponiendo un estado de equilibrio? (*Véase* la Figura 9.13 y supóngase que los límites de fase a 300 °C no varían en esencia respecto a la temperatura ambiente.)

9.23. Calcúlese la cantidad de fase α proeutectoide presente en los bordes de grano de 1 kg de un acero estructural común 1020 (0.20 por ciento en peso de C). (*Véase* la Figura 9.19.)

9.24. Repítase el Problema 9.23 para un acero estructural 1040 (0.40 por ciento en peso de C).

9.25. La estequiometría ideal de la fase γ en el sistema Al-Mg es $Al_{12}Mg_{17}$. **(a)** ¿Cuál es el porcentaje atómico correspondiente al exceso de Al en la composición más rica en aluminio de la fase γ a 450 °C? **(b)** ¿Cuál es el porcentaje atómico correspondiente al exceso de Mg en la composición más rica en Mg de la fase γ a 437 °C? (*Véase* la Figura 9.28.)

• 9.26. Supóngase que se dispone de un crisol que contiene 1 kg de una aleación de composición 90 por ciento en peso de Sn y 10 por ciento en peso de Pb a una temperatura de 184 °C. ¿Qué cantidad de Sn sería necesario añadir al crisol para solidificar por completo la aleación sin modificar la temperatura del sistema? (*Véase* la Figura 9.16).

9.27. Determínense las fases presentes, su composición y cantidad (por debajo de la temperatura de la eutéctica) para un material refractario compuesto por fracciones equimolares de caolín y mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). (*Véase* la Figura 9.23.)

9.28. Repítase el Problema 9.27 para un material refractario compuesto por fracciones equimolares de caolín y sílice (SiO_2).

• 9.29. Se dispone de caolín, sílice y mullita como materias primas. Calcúlese la composición (en porcentaje en peso) de un lote en el que, empleando caolín y, bien sílice o bien mullita, permita obtener una microestructura final equimolar en sílice y mullita. (*Véase* la Figura 9.23.)

9.30. Determínense las fases presentes, su composición y cantidad (en porcentaje en peso) para la microestructura a 1000 °C correspondiente a **(a)** una espinela ($MgO \cdot Al_2O_3$) refractaria con un exceso del 1 por ciento en peso de MgO (es decir, 1 g de MgO por cada 99 g de $MgO \cdot Al_2O_3$), y **(b)** una espinela refractaria con un exceso del 1 por ciento en peso de Al_2O_3. (*Véase* la Figura 9.26.)

9.31. Se pretende que una circona parcialmente estabilizada (para una aplicación estructural novedosa) tenga una microestructura equimolar de circona tetragonal y cúbica a una temperatura de operación de 1500 °C. Calcúlese el contenido apropiado en CaO (en porcentaje en peso) para este cerámico estructural. (*Véase* la Figura 9.30.)

9.32. Repítase el Problema 9.31 para el caso de una microestructura compuesta de fracciones en peso iguales de circona tetragonal y cúbica.

9.33. Calcúlese la cantidad de cada una de las fases presentes en 1 kg de alúmina refractaria compuesta de un 70 por ciento molar de Al_2O_3 y un 30 por ciento molar de SiO_2 a **(a)** 2000 °C **(b)** 1900 °C y **(c)** 1800 °C. (*Véase* la Figura 9.23.)

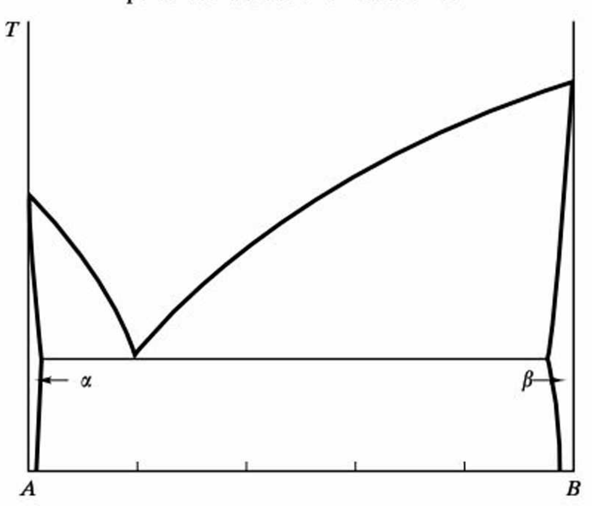
9.34. En un ensayo de laboratorio, la difracción de rayos X cuantitativa determina que un ladrillo refractario tiene un 25 por ciento en peso de fase alúmina y un 70 por ciento en peso de solución sólida mullita. ¿Cuál es el contenido total de SiO_2 (en tanto por ciento en peso) en este material? (*Véase* la Figura 9.23.)

9.35. Un material cerámico estructural de importancia es la circona parcialmente estabilizada (PSZ, *partially stabilized circona*), que tiene una composición que cae dentro de la zona bifásica, ZrO_2 cúbica y ZrO_2 (ss). Empléese la Figura 9.30 para calcular la cantidad de cada una de las fases presentes en una PSZ con 10 por ciento molar de CaO a 500 °C.

• 9.36. En un experimento en un laboratorio de materiales, un estudiante realiza un esquema de una microestructura observada en un microscopio óptico. El esquema tiene la siguiente apariencia:



El diagrama de fases para el sistema al que pertenece la aleación en cuestión es



Determínese **(a)** si las zonas negras en el esquema representan la fase α o la fase β y **(b)** la composición aproximada de la aleación.

Sección 9.4 • Evolución de la microestructura durante el enfriamiento lento

9.37. Calcúlese **(a)** la fracción en peso de la fase α que es proeutéctica en una aleación con un 10 por ciento en peso de Si y un 90 por ciento en peso de Al a 576 °C, y

(b) la fracción en peso de la fase β que es proeutéctica en una aleación con un 20 por ciento en peso de Si y un 80 por ciento en peso de Al a 576 °C.

9.38. Represéntense gráficamente los porcentajes en peso de las fases presentes en función de la temperatura en una aleación con un 10 por ciento en peso de Si y un 90 por ciento en peso de Al enfriada lentamente desde 700 a 300 °C.

9.39. Represéntense gráficamente los porcentajes en peso de las fases presentes en función de la temperatura para una aleación con un 20 por ciento en peso de Si y un 80 por ciento en peso de Al enfriada lentamente desde 800 a 300 °C.

9.40. Calcúlese la fracción en peso de mullita proeutéctica en un material refractario con un 20 por ciento molar de Al_2O_3 y un 80 por ciento molar de SiO_2 enfriado lentamente hasta temperatura ambiente.

9.41. El análisis microestructural de una aleación Al-Si enfriada lentamente indica que existe un 5 por ciento en volumen de una fase proeutéctica rica en silicio. Calcúlese la composición total de la aleación (en porcentaje en peso).

9.42. Repítase el Problema 9.41 para un 10 por ciento en volumen de una fase proeutéctica rica en silicio.

9.43. Calcúlese la cantidad de fase γ proeutéctica que se ha formado a 1149 °C durante el enfriamiento lento de la fundición blanca con un 3 por ciento en peso de C mostrada en la Figura 9.38. Supóngase un total de 100 kg de fundición.

9.44. Represéntense gráficamente los porcentajes de las fases presentes en función de la temperatura para la fundición blanca con un 3 por ciento en peso de C de la Figura 9.38 enfriada lentamente desde 1400 °C a 0 °C.

9.45. Represéntense gráficamente los porcentajes en peso de las fases presentes en función de la temperatura desde 1000 °C hasta 0 °C para el acero eutectoide con un 0.77 por ciento en peso de C de la Figura 9.39.

9.46. Represéntense gráficamente los porcentajes en peso de las fases presentes en función de la temperatura desde 1000 °C hasta 0 °C para el acero hipereutectoide con un 1.13 por ciento en peso de C ilustrado en la Figura 9.40.

9.47. Represéntese gráficamente el porcentaje en peso de las fases presentes en función de la temperatura desde 1000 °C hasta 0 °C para un acero estructural común 1020 (0.2 por ciento en peso de C).

9.48. Repítase el Problema 9.47 para un acero estructural 1040 (0.4 por ciento en peso de C).

9.49. Represéntese gráficamente el porcentaje en peso de las fases presentes en función de la temperatura desde 1000 °C hasta 0 °C para el acero hipoeutectoide con un 0.50 por ciento en peso de C ilustrado en la Figura 9.41.

9.50. Represéntese gráficamente el porcentaje en peso de las fases presentes en función de la temperatura desde 1400 hasta 0 °C para una fundición blanca con una composición total de 2.5 por ciento en peso de C.

9.51. Represéntese gráficamente el porcentaje en peso de todas las fases presentes en función de la temperatura desde 1400 hasta 0 °C para una fundición gris con una composición total de 3.0 por ciento en peso de C.

9.52. Repítase el Problema 9.51 para una fundición gris con una composición total de 2.5 por ciento en peso de C.

9.53. Comparando la microestructura esquemática de equilibrio de la Figura 9.42 con la real, es decir, la microestructura a temperatura ambiente mostrada en la Figura 11.1b, es evidente que la perlita metaestable puede formarse a la temperatura eutectoide (debido a que el tiempo es insuficiente para la formación más estable, pero más lenta, del grafito). Suponiendo que las Figuras 9.20 y 9.42 son exactas para 100 kg de una fundición gris (3.0 por ciento en peso de C) hasta 738 °C, pero que la perlita se forma en el enfriamiento a través de la temperatura eutectoide, calcúlese la cantidad de perlita que cabe esperar en la microestructura correspondiente a la temperatura ambiente.

9.54. Teniendo en cuenta las suposiciones del Problema 9.53, calcúlese la cantidad de láminas de grafito en la microestructura correspondiente a la temperatura ambiente.

9.55. Represéntese gráficamente el porcentaje en peso de las fases presentes en función de la temperatura desde 800 hasta 300 °C para una aleación 95 Al-5 Cu.

9.56. Considérese 1 kg de un latón compuesto de un 35 por ciento en peso de Zn y un 65 por ciento en peso de Cu. **(a)** Durante el enfriamiento, ¿a qué temperatura aparece una fase sólida por primera vez? **(b)** ¿Cuál es la fase sólida que aparece primero y cuál es su composición? **(c)** ¿A qué temperatura solidificará por completo la aleación? **(d)** ¿En qué intervalo de temperaturas será la microestructura por completo fase α?

9.57. Repítase el Problema 9.56 para 1 kg de un latón compuesto de un 30 por ciento en peso de Zn y un 70 por ciento en peso de Cu.

9.58. Represéntese gráficamente el porcentaje en peso de las fases presentes en función de la temperatura desde 1000 hasta 0 °C para un latón con un 35 por ciento en peso de Zn y un 65 por ciento en peso de Cu.

9.59. Repítase el Problema 9.58 para un latón con un 30 por ciento en peso de Zn y un 70 por ciento en peso de Cu.

9.60. Repítase el Problema 9.58 para 1 kg de un latón compuesto de un 15 por ciento en peso de Zn y un 85 por ciento en peso de Cu.

9.61. Para un latón con un 15 por ciento en peso de Zn y un 85 por ciento en peso de Cu, represéntese gráficamente el porcentaje en peso de las fases presentes en función de la temperatura desde 1100 °C hasta 0 °C.

9.62. Calcúlese la cantidad de fase β que precipita al enfriar lentamente hasta 100 °C 1 kg de una aleación con un 95 por ciento en peso de Al y un 5 por ciento en peso de Mg.

9.63. Identifíquense los intervalos de composición en el sistema Al-Mg en los que puede tener lugar una precipitación del tipo de la del Ejemplo 9.10 (esto es, durante el enfriamiento, una segunda fase precipita a partir de una microestructura de una sola fase).

9.64. Represéntese gráficamente el porcentaje en peso de las fases presentes en función de la temperatura desde 700 hasta 100 °C para una aleación 90 Al-10 Mg.

9.65. Un lote de material de soldadura se ha obtenido fundiendo 64 g de una aleación 40:60 Pb-Sn con 53 g de una aleación 60:40 Pb-Sn. Calcúlense las cantidades de las fases α y β presentes en la aleación total, suponiendo que se enfría lentamente hasta la temperatura ambiente, 25 °C.

9.66. Represéntese gráficamente el porcentaje en peso de las fases presentes en función de la temperatura desde 400 hasta 0 °C para una aleación para soldadura 50:50 Pb-Sn con enfriamiento lento.

9.67. Represéntense gráficamente las fases presentes (en porcentaje molar) en función de la temperatura durante el calentamiento de un material refractario de composición un 60 por ciento molar de Al_2O_3 y un 40 por ciento molar de MgO desde 1000 hasta 2500 °C.

9.68. Represéntense gráficamente las fases presentes (en porcentaje molar) en función de la temperatura durante el calentamiento de una circona parcialmente estabilizada con un 10 por ciento molar de CaO desde temperatura ambiente hasta 2800 °C.

Capítulo 10

Cinética: tratamiento térmico

10.1. El tiempo: la tercera dimensión
10.2. El diagrama TTT
Transformaciones con difusión
Transformaciones sin difusión (martensíticas)
Tratamiento térmico del acero
10.3. Templabilidad
10.4. Endurecimiento por precipitación
10.5. Recocido
Acritud
Restauración
Recristalización
Crecimiento de grano
10.6. Cinética de las transformaciones de fase de los no metales

En el Capítulo 9 se presentó la poderosa herramienta que constituyen los diagramas de fases para el análisis de la evolución de la microestructura de equilibrio durante el enfriamiento lento desde el estado líquido. A lo largo de dicho capítulo, sin embargo, se advirtió acerca de que los diagramas de fases representan la microestructura que «debería» formarse, suponiendo que la temperatura varía con la lentitud necesaria para mantener el equilibrio en todo momento. En la práctica real, el procesado de los materiales, como muchas otras cosas de la vida diaria, es precipitado, y el tiempo se convierte en un factor importante. El aspecto práctico de esto último es el **tratamiento térmico**, la evolución de la temperatura frente al tiempo necesaria para obtener la microestructura deseada. La base fundamental del tratamiento térmico es la **cinética**, que podría definirse como la ciencia que estudia las transformaciones de fase dependientes del tiempo.

El punto de partida para este estudio consiste en añadir una escala de tiempo a los diagramas de fases para mostrar la aproximación al equilibrio. Un tratamiento sistemático de esta naturaleza genera un *diagrama TTT*, el cual resume, para una composición dada, la evolución (en porcentaje) de la transformación de una determinada fase sobre unos ejes temperatura-tiempo (dando lugar a las tres «T», que corresponden a temperatura, tiempo y transformación). Estos diagramas pueden considerarse como mapas en un sentido similar al de los diagramas de fases. Los diagramas TTT pueden incorporar descripciones de transformaciones asociadas a la difusión en estado sólido, que es un proceso que depende del tiempo, y de transformaciones que ocurren gracias a un mecanismo rápido de cizalladura, esencialmente independiente del tiempo. Como en el caso de los diagramas de fases, algunas de las mejores ilustraciones de diagramas TTT que se presentan en este libro corresponden a aleaciones férreas. Se analizan algunas consideraciones básicas para el tratamiento térmico de los aceros. En relación con esto último, se encuentra la caracterización de la *templabilidad*. El *endurecimiento por precipitación* es un tratamiento térmico importante que se ilustra para algunas aleaciones no férreas. El *recocido* es un tratamiento térmico que conduce a una disminución de la dureza mediante etapas sucesivas de *restauración*, *recristalización* y *crecimiento de grano*. Con el fin de ilustrar el hecho de que el tratamiento térmico no es un aspecto aislado de la metalurgia, se finaliza este capítulo con un análisis de ciertas transformaciones de fase de importancia en sistemas no metálicos.

10.1. EL TIEMPO: LA TERCERA DIMENSIÓN

El tiempo no aparecía de forma cuantitativa en el análisis de los diagramas de fases llevado a cabo en el Capítulo 9. Aparte de exigir que los cambios de temperatura tuviesen lugar de forma relativamente lenta, no se consideró el tiempo como un factor. Los diagramas de fases resumían los estados de equilibrio y, como tales, estos estados (y las microestructuras asociadas) debían permanecer estables e invariables a lo largo del tiempo. Sin embargo, estas estructuras de equilibrio requieren un cierto tiempo para su formación, y puede representarse la aproximación al

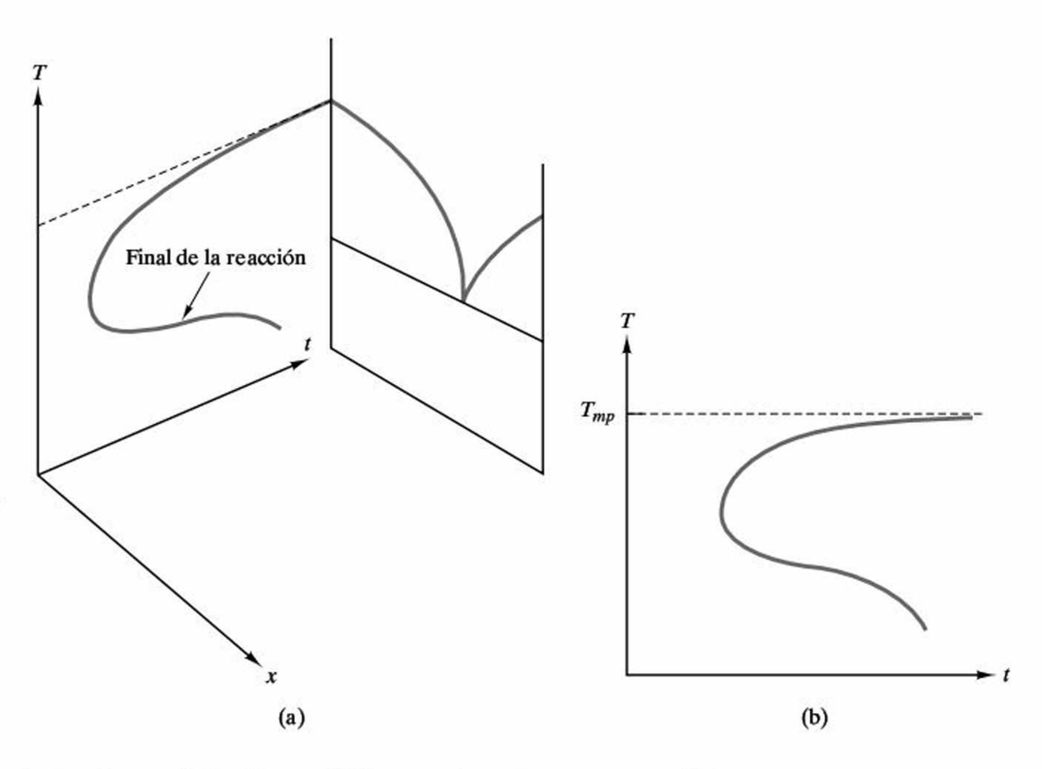


Figura 10.1. Ilustración esquemática de la aproximación al equilibrio. (a) El tiempo necesario para que se complete la solidificación es una función muy sensible de la temperatura, encontrándose el tiempo mínimo a una temperatura considerablemente inferior a la de fusión. (b) El plano temperatura-tiempo con la *curva de transformación*. Se verá después que el eje de tiempos se representa a menudo en escala logarítmica.

equilibrio en una escala de tiempos[1]. La Figura 10.1 presenta esto en una sencilla ilustración, que consiste en un eje de tiempos perpendicular al plano temperatura-composición de un diagrama de fases. En el caso del componente A, el diagrama de fases indica que el sólido A debería existir a cualquier temperatura por debajo de la temperatura de fusión. Sin embargo, la citada figura indica que el tiempo necesario para que la fase líquida se transforme en fase sólida depende acusadamente de la temperatura.

Otra forma de exponer este hecho es que el tiempo necesario para que se complete la solidificación varía con la temperatura. Con el fin de comparar los tiempos de reacción de forma consistente, la Figura 10.1 representa el caso bastante ideal que consiste en enfriar de forma instantánea el líquido desde la temperatura de fusión hasta una temperatura inferior, registrando posteriormente el tiempo necesario para que se complete la solidificación a dicha temperatura. A primera vista, la naturaleza del gráfico de la figura mencionada puede resultar sorprendente. La reacción de solidificación evoluciona lentamente en las proximidades del punto de fusión y a temperaturas relativamente bajas. La reacción es más rápida a una cierta temperatura intermedia. Para comprender esta curva de transformación con «forma de nariz o rodilla» es necesario analizar ciertos conceptos de la teoría cinética.

Para realizar este estudio, es adecuado centrarse en el caso correspondiente a la precipitación de una única fase sólida en una matriz líquida (Figura 10.2). Este proceso es un ejemplo de **nucleación homogénea**, lo que significa que la precipi-



[1] La relación existente entre la termodinámica y la cinética se analiza en el capítulo de termodinámica de los CD-ROM que acompañan al texto.

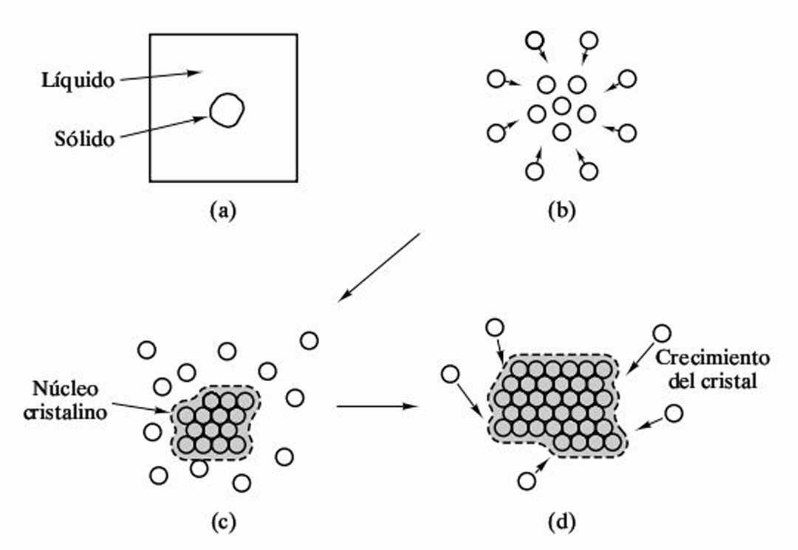


Figura 10.2. (a) A escala microscópica, un precipitado sólido en el seno de una matriz líquida. El proceso de precipitación se ve a escala atómica como (b) un agrupamiento de átomos adyacentes para formar (c) un núcleo cristalino seguido por (d) el crecimiento de la fase cristalina.

tación tiene lugar dentro de un medio completamente homogéneo. El caso más común es la **nucleación heterogénea**, en la cual la precipitación tiene lugar en una cierta imperfección estructural como, por ejemplo, una superficie extraña. La imperfección reduce la energía superficial asociada a la creación de una nueva fase.

Incluso el caso de la nucleación homogénea resulta bastante complicado. El proceso de precipitación ocurre, en realidad, en dos etapas. La primera de ellas es la **nucleación**. La nueva fase, que se crea debido a que es más estable, aparece en primer lugar en forma de pequeños núcleos. Estos núcleos son el resultado de las fluctuaciones atómicas locales y tienen, normalmente, el tamaño de unos pocos cientos de átomos. Esta etapa inicial lleva asociada la creación aleatoria de muchos núcleos. Sólo aquellos cuyo tamaño es superior a uno dado son estables y pueden continuar su crecimiento. Estos núcleos de tamaño crítico deben ser suficientemente grandes para compensar la energía de formación correspondiente a la entrecara sólido-líquido. La velocidad de nucleación (es decir, la velocidad con que se forman los núcleos de tamaño igual o superior al crítico) es el resultado de dos factores opuestos. En el punto exacto correspondiente a la temperatura de transformación (en este caso, la temperatura de fusión), las fases sólida y líquida están en equilibrio y no existe una fuerza neta que impulse el inicio de la transformación. Al enfriar el líquido por debajo de la temperatura de transformación, éste se hace cada vez más inestable. La teoría clásica de la nucleación se basa en el balance energético entre el núcleo y el líquido que lo rodea. El principio clave es que una pequeña agrupación de átomos (el núcleo) será estable únicamente si su posterior crecimiento reduce la energía neta del sistema. Suponiendo esférico el núcleo de la Figura 10.2a, el balance de energías puede presentarse según se indica en la Figura 10.3, demostrándose que el núcleo será estable si su radio, r, es mayor que un valor crítico, r_c.

La fuerza impulsora de la solidificación aumenta al disminuir la temperatura, y la velocidad de nucleación se incrementa acusadamente. Este aumento no puede continuar de forma indefinida. El proceso de agrupación de átomos que conduce a la formación de un núcleo es un proceso de difusión a escala local. Como tal, su

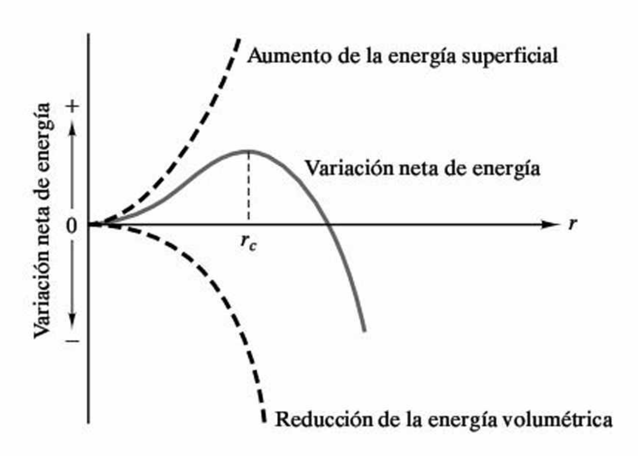


Figura 10.3. La teoría clásica de la nucleación supone un balance energético entre el núcleo y el líquido que lo rodea. Un núcleo (agrupación de átomos) como el de la Figura 10.2c será estable sólo si su posterior crecimiento reduce la energía neta del sistema. Un núcleo ideal esférico será estable si su radio, r, es mayor que un valor crítico, r_c.

velocidad disminuirá al hacerlo la temperatura. Esta disminución de la velocidad es de naturaleza exponencial y es otro ejemplo de comportamiento según la ley de Arrhenius (*véase* la Sección 5.1). La velocidad total de nucleación refleja estos dos factores aumentando desde un valor nulo a la temperatura de transformación (T_m) hasta alcanzar un valor máximo a una cierta temperatura por debajo de T_m, haciéndose menor para posteriores disminuciones de temperatura (Figura 10.4). Esto constituye una primera explicación de la forma de la curva de la Figura 10.1. Justo por debajo de la temperatura de transformación, el tiempo necesario para que ocurra la reacción es grande debido a que la fuerza impulsora de la reacción es pequeña, y la velocidad de reacción es, por consiguiente, pequeña. El tiempo necesario para que ocurra la reacción vuelve a ser grande a bajas temperaturas debido a que la velocidad de difusión es baja. Por lo general, el eje de tiempos de la Figura 10.1 es el inverso del eje de velocidades de la Figura 10.4.

La explicación que se ha dado de la Figura 10.1 a través de la Figura 10.4 tiene un carácter exclusivamente preliminar debido a que aún no se ha considerado la etapa de crecimiento (*véase* la Figura 10.2). Este proceso, al igual que la agrupa-

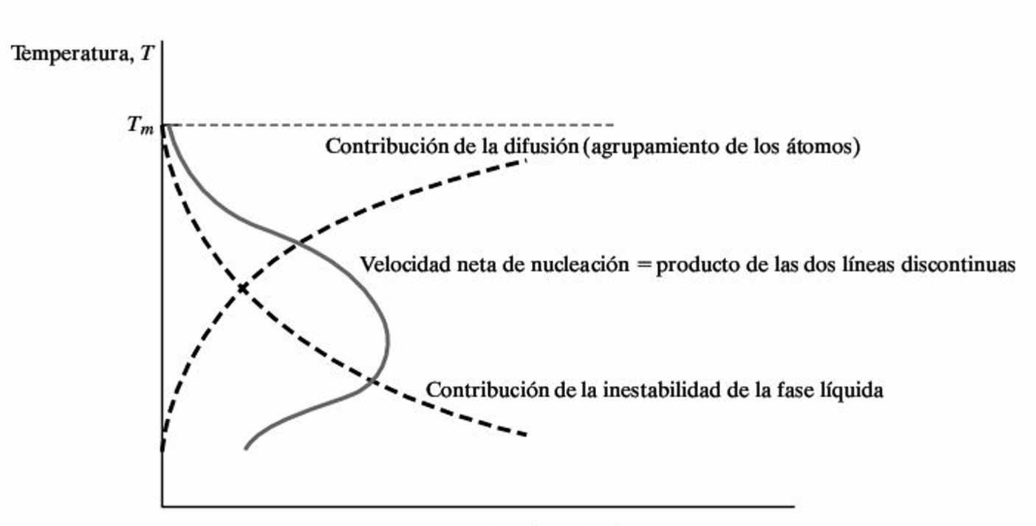


Figura 10.4. La velocidad de nucleación es el producto de dos curvas que representan factores opuestos (inestabilidad y difusividad).

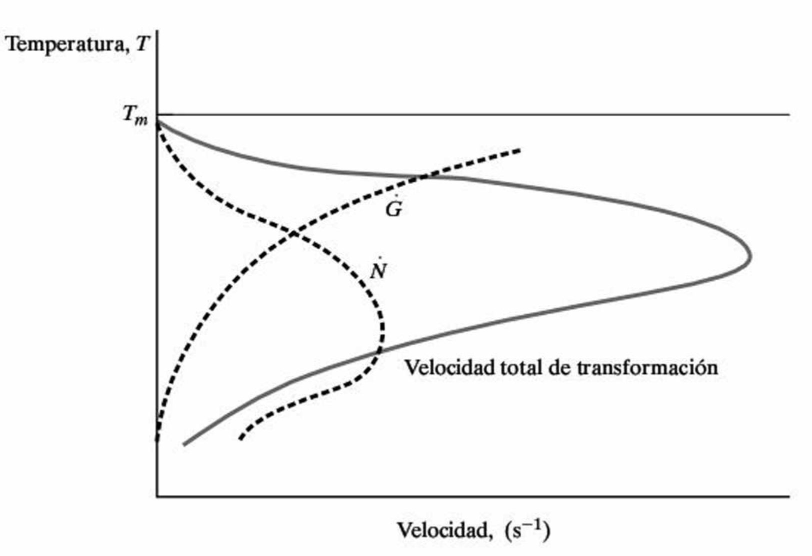


Figura 10.5. La velocidad total de transformación es el producto de la velocidad de nucleación, $\dot{N}$ (de la Figura 10.4) y la velocidad de crecimiento, $\dot{G}$ (dada por la Ecuación 10.1).

ción inicial de átomos en la nucleación, está gobernado por la difusión. Como consecuencia de ello, la velocidad de crecimiento, $\dot{G}$, sigue por una expresión de Arrhenius:

$$\dot{G} = Ce^{-Q/RT}, \tag{10.1}$$

donde C es una constante preexponencial, Q es la energía de activación para la autodifusión en este sistema, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. Esta expresión se analiza con cierto detalle en la Sección 5.1. La Figura 10.5 muestra la velocidad de nucleación, $\dot{N}$, y la velocidad de crecimiento, $\dot{G}$, en un mismo gráfico. La velocidad total de transformación se presenta como el producto de $\dot{N}$ por $\dot{G}$. Esta representación más completa de la transformación de fase muestra la misma tendencia general que la velocidad de nucleación. La temperatura correspondiente a la máxima velocidad se ha desplazado, pero el razonamiento general sigue siendo el mismo. La máxima velocidad se alcanza en un intervalo de temperaturas en el que las fuerzas impulsoras de la solidificación y la velocidad de difusión son ambas significativas. Aunque este principio proporciona una explicación cualitativa para estas curvas con forma de nariz o rodilla, debe tenerse en cuenta que, con frecuencia, las curvas de transformación correspondientes a muchos materiales de ingeniería incluyen factores adicionales, tales como mecanismos múltiples de difusión y deformaciones mecánicas asociadas a transformaciones en estado sólido.

EJEMPLO 10.1

A 900 °C la velocidad de crecimiento, $\dot{G}$, constituye un factor dominante en la cristalización de una aleación de cobre. Al disminuir la temperatura del sistema hasta 400 °C, la velocidad de crecimiento cae en seis órdenes de magnitud y prácticamente se reduce la velocidad de cristalización a cero. Calcúlese la energía de activación para la autodifusión en esta aleación.

SOLUCIÓN

Este problema es una aplicación directa de la Ecuación 10.1:

$$\dot{G} = Ce^{-Q/RT}.$$

Considerando dos temperaturas distintas se obtiene

$$\frac{\dot{G}_{900\,°\mathrm{C}}}{\dot{G}_{400\,°\mathrm{C}}} = \frac{Ce^{-Q/R(900+273)\mathrm{K}}}{Ce^{-Q/R(400+273)\mathrm{K}}} = e^{-Q/R(1/1173-1/673)\mathrm{K}^{-1}},$$

lo que conduce a

$$Q = -\frac{R\ln(\dot{G}_{900\,°\mathrm{C}}/\dot{G}_{400\,°\mathrm{C}})}{(1/1173\,-\,1/673)\,\mathrm{K}^{-1}} = -\frac{[8.314\ \mathrm{J/(mol\cdot K)}]\ln 10^6}{(1/1173\,-\,1/673)\,\mathrm{K}^{-1}} = 181\ \mathrm{kJ/mol}.$$

Nota. Debido al alto valor de la velocidad de cristalización a temperaturas elevadas no es posible suprimir completamente dicho proceso a menos que el enfriamiento esté acompañado de velocidades de temple excepcionalmente elevadas. En estos casos especiales se obtiene como resultado los interesantes metales amorfos (*véase* la Sección 4.5).

PROBLEMA 10.1

En el Ejemplo 10.1 se calculó la energía de activación para el crecimiento cristalino en una aleación de cobre. Empleando este resultado, obténgase la temperatura a la cual la velocidad de crecimiento cae en tres órdenes de magnitud respecto a la correspondiente a 900 °C. **(Recuérdese que en los CD-ROM que se incluyen con el libro se proporciona la solución a los problemas planteados a lo largo del capítulo.)**



10.2. EL DIAGRAMA TTT

En la sección anterior se presentó el tiempo como un eje para la representación de la evolución de la microestructura. El término general empleado para designar una representación gráfica del tipo de la mostrada en la Figura 10.1 es un **diagrama TTT**, donde las letras corresponden a temperatura, tiempo y (porcentaje de) transformación. Esta representación gráfica se conoce también por el nombre de **diagrama de transformaciones isotérmicas**. En el caso de la Figura 10.1 se representaba el tiempo necesario para completar al 100 por ciento la transformación. La Figura 10.6 muestra cómo se puede representar el progreso de la transformación mediante una familia de curvas correspondientes a distintos porcentajes de transformación. Empleando a modo de ejemplo la transformación eutectoide de los aceros, proceso importante desde el punto de vista industrial, es posible analizar con mayor detalle la naturaleza de las **transformaciones gobernadas por la difusión** en los sólidos (cambios en la estructura producidos por la migración atómica a lar-

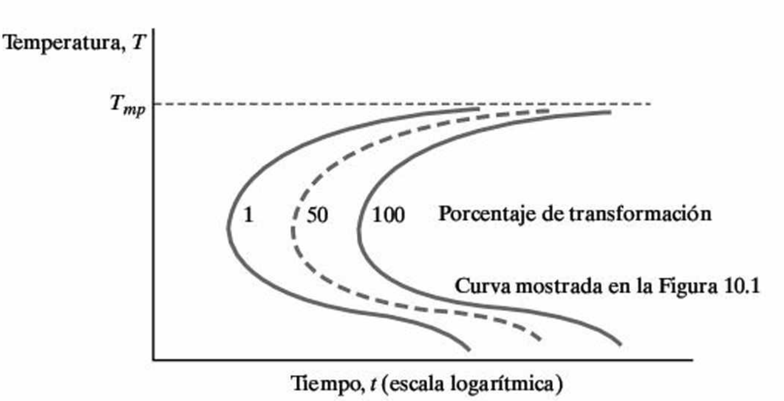


Figura 10.6. Diagrama tiempo-temperatura-transformación para la reacción de solidificación de la Figura 10.1, que muestra varias curvas correspondientes a distintos porcentajes de transformación.

go alcance). Se observará, además, que ciertas **transformaciones sin difusión** desempeñan un importante papel en la evolución de la microestructura y pueden superponerse al diagrama TTT.

TRANSFORMACIONES CON DIFUSIÓN

Las **transformaciones gobernadas por la difusión** llevan asociado un cambio en la microestructura como consecuencia de la migración atómica a largo alcance. En la Figura 9.39 se mostró la evolución de la microestructura durante el enfriamiento lento de un acero eutectoide (Fe con 0.77 por ciento en peso de C). La Figura 10.7 presenta un diagrama TTT correspondiente a esta composición. Este diagrama resulta bastante similar al esquema correspondiente al proceso de solidificación que muestra la Figura 10.1. La información nueva más importante que proporciona la Figura 10.7 es que la **perlita** no es la única microestructura que se puede obtener en el enfriamiento de la **austenita**. De hecho, se observan distintos tipos de perlita para las distintas temperaturas de transformación. La Figura 10.8 muestra la secuencia de enfriamiento lento que se supone en el Capítulo 9, viéndose claramente que este tipo de enfriamiento conduce a la obtención de una perlita gruesa. Todas las referencias al tamaño en el marco de este estudio son relativas. En el Capítulo 9 se puso de manifiesto el hecho de que las estructuras eutécticas y eutectoides son generalmente de grano fino. La Figura 10.7 indica que la perlita que se forma cerca de la temperatura eutectoide no es de grano tan fino como la que se forma a temperaturas ligeramente inferiores. La razón de este comportamiento puede apreciarse en la Figura 10.5. Las bajas velocidades de nucleación y las elevadas velocidades de difusión cerca de la temperatura eutectoide conducen a la obtención de una estructura relativamente basta. La perlita, cada vez más fina, que se forma a temperaturas inferiores se encuentra eventualmente por debajo de la resolución de los microscopios ópticos (con los que es posible observar detalles de aproximadamente 0.25 μm con alrededor de 2000 aumentos). Una estructura tan fina puede observarse empleando un microscopio electrónico.

La formación de la perlita tiene lugar desde la temperatura eutectoide (727 °C) hasta aproximadamente 400 °C. Por debajo de los 400 °C, no se vuelve a obtener la microestructura de la perlita. La ferrita y la cementita aparecen en forma de agu-

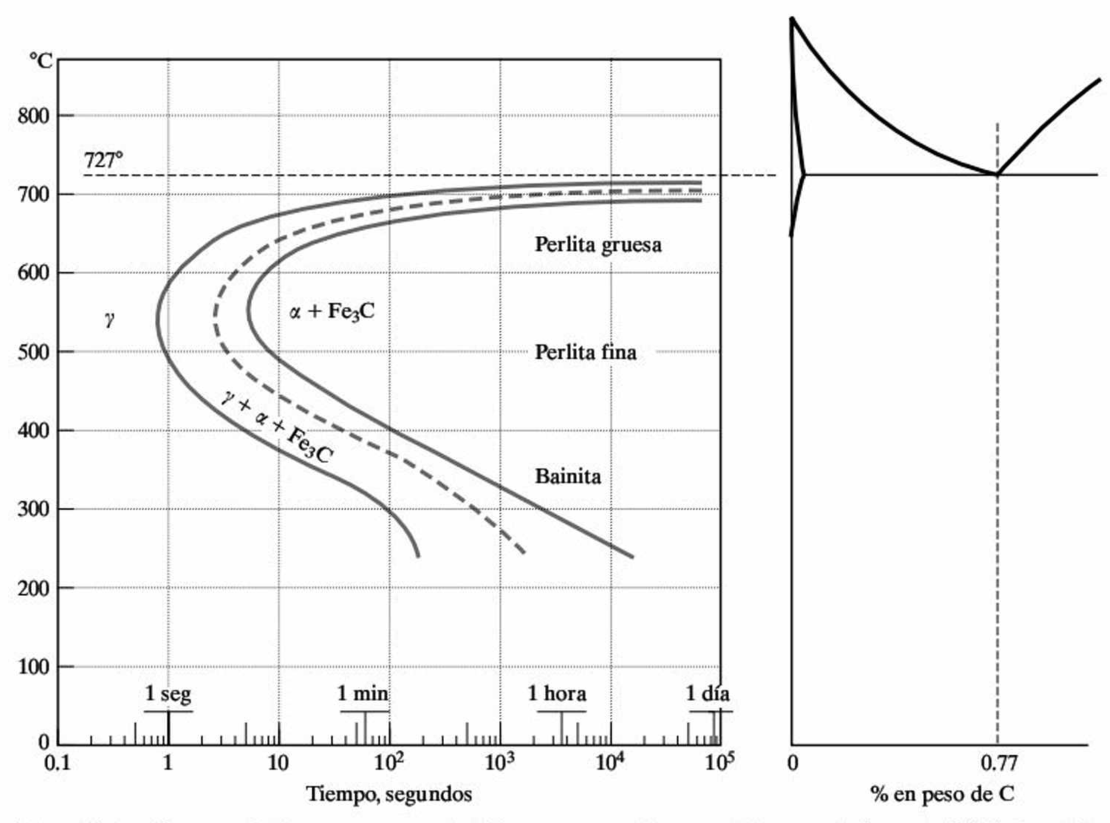


Figura 10.7. Diagrama TTT para un acero eutectoide en comparación con el diagrama de fases Fe-Fe_3C (*véase* la Figura 9.39). Este diagrama muestra que, para ciertas temperaturas de transformación, se forma bainita en lugar de perlita. En general, la microestructura transformada tiene un grano más fino cuanto menor es la temperatura de transformación. La velocidad de nucleación aumenta y la difusividad disminuye al disminuir la temperatura. La curva de trazo continuo de la izquierda representa el inicio de la transformación (~1 por ciento de transformación). La curva de trazo discontinuo representa el 50 por ciento de transformación. La curva de trazo continuo de la derecha representa el final efectivo de la transformación (~99 por ciento). El mismo convenio se emplea en los siguientes diagramas TTT. (Diagrama TTT de *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1977.)

jas extremadamente finas en una microestructura conocida como **bainita**[2] (Figura 10.9), que representa una distribución de ferrita y cementita incluso más fina que la correspondiente a la perlita fina. Aunque la bainita presenta una morfología distinta, continúa la tendencia general de obtención de una estructura más fina cuanto menor es la temperatura. Es importante tener en cuenta que todas y cada una de las variadas morfologías que se forman dentro del intervalo de temperaturas mostrado en la Figura 10.7 representan fases con las mismas composiciones y en las mismas proporciones. Todo esto se deriva de los cálculos correspondientes al equilibrio (empleando la regla de la palanca) del Capítulo 9. Es así mismo importante tener en cuenta que los diagramas TTT representan historiales térmicos específicos y no son diagramas de estado en la medida en que lo son los diagramas

[2] Edgar Collins Bain (1891-1971), metalurgista estadounidense, descubrió la microestructura que lleva su nombre. Sus muchos logros en el estudio de los aceros lo convirtieron en uno de los metalurgistas más homenajeados de su generación.

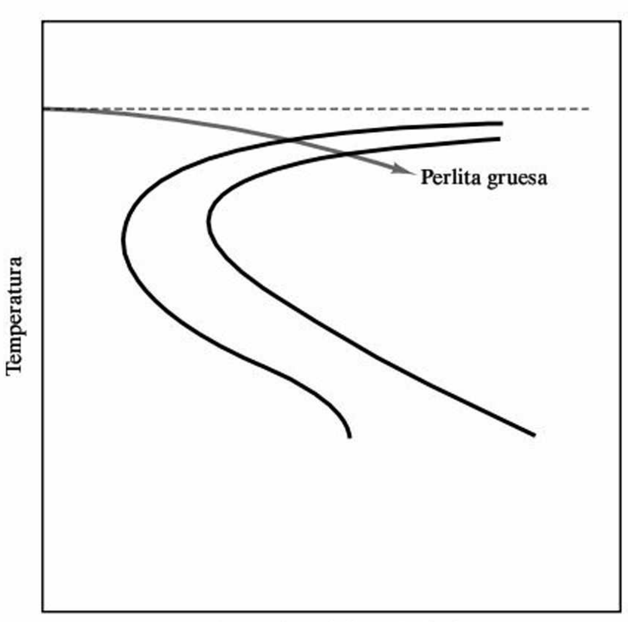


Figura 10.8. Se ha superpuesto una secuencia de enfriamiento lento que conduce a la formación de perlita gruesa al diagrama TTT correspondiente al acero eutectoide. Este tipo de historial térmico es el supuesto, de forma general, a lo largo del Capítulo 9.

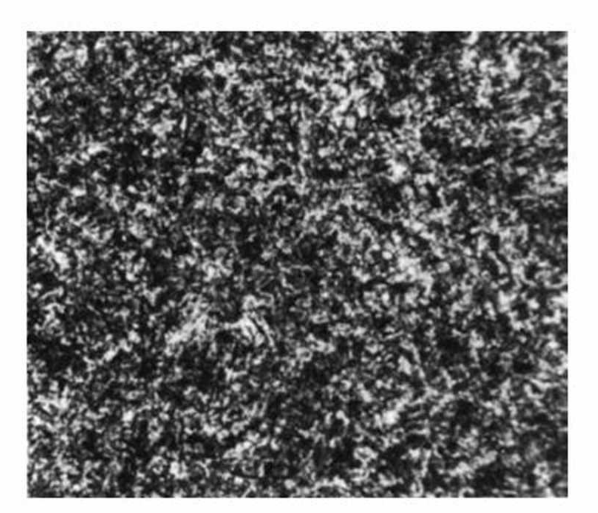


Figura 10.9. La microestructura de la bainita está asociada a agujas extremadamente finas de Fe-α y Fe_3C, en contraste con la estructura laminar de la perlita (*véase* la Figura 9.2), 535 ×. (De *Metals Handbook*, 8th ed., Vol. 7: *Atlas of Microstructures*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1972.)

de fases. Por ejemplo, la perlita gruesa es más estable que la perlita fina o que la bainita debido a que tiene menor superficie de entrecara (que es una región de alta energía, como se analizó en la Sección 4.5). Por consiguiente, la perlita gruesa, una vez que se ha formado, se mantiene a lo largo del enfriamiento, como se ilustra en la Figura 10.10.

TRANSFORMACIONES SIN DIFUSIÓN (MARTENSÍTICAS)

Todas las reacciones eutectoides de la Figura 10.7 están gobernadas por la difusión. Sin embargo, una inspección detallada de los diagramas TTT indica que no proporcionan información por debajo de, aproximadamente, 250 °C. La Figura 10.11 muestra que a bajas temperaturas tiene lugar un proceso muy distinto. Se añaden dos líneas horizontales para representar que tiene lugar un proceso sin difusión conocido como **transformación martensítica**[3]. Éste es un término genérico

---

[3] Adolf Martens (1850-1914), metalurgista alemán, inicialmente se preparó para ser ingeniero mecánico. En los albores de su carrera, se introdujo en el campo en desarrollo del ensayo de los materiales de construcción. Fue pionero en el empleo del microscopio a modo de herramienta analítica práctica para los metales. Más tarde, desde un puesto académico presentó el muy considerado *Handbuch der Materialienkunde* (1899).

que se refiere a una amplia familia de transformaciones sin difusión que tienen lugar tanto en los metales como en los no metales. El ejemplo más común es la transformación específica de los aceros eutectoides. En este sistema, el producto que se forma a partir de la austenita templada se denomina **martensita**. En efecto, el templar la austenita lo suficientemente rápido para evitar la «nariz» correspondiente a la formación de la perlita a unos 550 °C, suprime cualquier tipo de transformación con difusión. Sin embargo, es necesario pagar un precio por evitar el proceso de difusión. La fase austenita es inestable, y su inestabilidad aumenta al disminuir la temperatura. A aproximadamente 215 °C, la inestabilidad de la austenita es tan grande que una pequeña fracción del material (menos de un 1 por ciento) se transforma espontáneamente en martensita. En lugar de la migración por difusión de los átomos de carbono para formar fases separadas, α y Fe_3C, la transformación martensítica lleva asociada una brusca reordenación de los átomos de Fe y de C desde la red fcc de la solución sólida de Fe-γ que da lugar a una solución sólida con red tetragonal centrada en el cuerpo (bct, *body centered tetragonal*), que se corresponde con la martensita (Figura 10.12). La estructura cristalina relativamente compleja y la concentración sobresaturada de átomos de carbono en la martensita hacen que ésta tenga una naturaleza característicamente frágil. El comienzo de la transformación martensítica se indica por M_s y se representa por una línea horizontal (es decir, independiente del tiempo) en la Figura 10.11. Si el temple de la austenita avanza por debajo de M_s, aumenta la inestabilidad de dicha fase, transformándose en martensita una mayor fracción del sistema. La Figura 10.11 recoge varias etapas de la transformación martensítica. Al templar hasta -46 °C o hasta temperaturas inferiores se completa la transformación martensítica. La Figura 10.13 muestra la microestructura acicular, o en forma de agujas, de la martensita. La martensita es una fase **metaestable**; esto quiere decir que es estable con el tiempo pero que durante calentamientos posteriores se descompondrá en las fases más estables α y Fe_3C. El control cuidadoso de las proporciones de cada una de dichas fases es el objeto del tratamiento térmico, que se estudia en la sección siguiente.

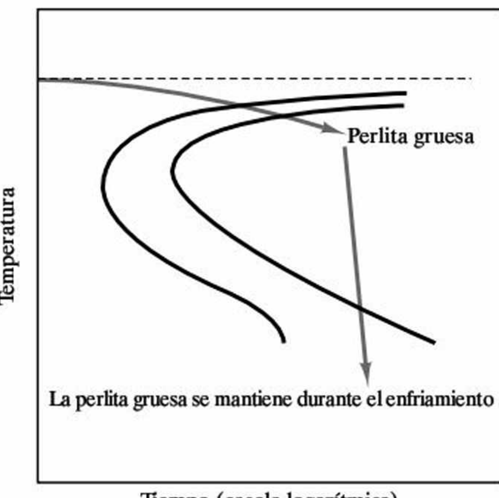


Figura 10.10. La interpretación de los diagramas TTT requiere la consideración del historial de temperaturas. Por ejemplo, la perlita gruesa, una vez formada, se mantiene estable durante el enfriamiento. Las estructuras de grano más fino son menos estables debido a la energía asociada a la superficie del borde de grano. (Por el contrario, los diagramas de fases representan el equilibrio e identifican las fases estables con independencia del camino seguido para alcanzar un determinado estado.)

Como cabría esperar, el complicado conjunto de factores (analizado en la Sección 10.1) que determina las velocidades de transformación requiere que se defina el diagrama TTT en términos de un historial térmico específico. Todos los diagramas TTT de este capítulo son *isotérmicos*; esto es, el tiempo hasta la transformación a una determinada temperatura representa el tiempo hasta la transformación con permanencia a temperatura constante tras un temple instantáneo. Sobre la Figura 10.8 y varios diagramas posteriores se superpondrán secuencias de enfriamiento o calentamiento. Tales secuencias pueden afectar al tiempo necesario para que ocurra una transformación a una temperatura dada. En otras palabras, la posición de las curvas de transformación se desplaza ligeramente hacia abajo y hacia

Figura 10.11. Diagrama TTT para un acero eutectoide, más completo que el de la Figura 10.7. Se muestran distintas etapas de la transformación martensítica, independiente del tiempo (o sin difusión), en forma de líneas horizontales. M_s representa el inicio; M_{50}, el 50 por ciento de la transformación, y M_{90}, el 90 por ciento de la transformación. El cien por cien de martensita no se alcanza hasta llegar a una temperatura final (M_f) de -46 °C.

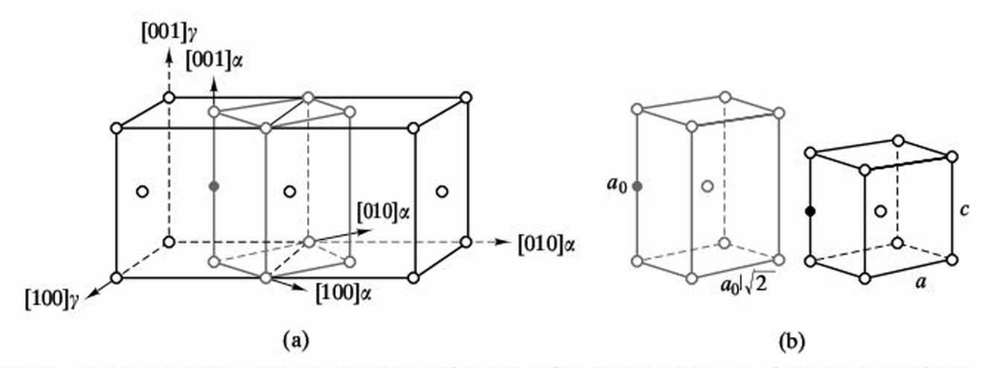


Figura 10.12. En el caso de los aceros, la transformación martensítica lleva asociada una rápida reorientación de los átomos de C y de Fe desde la solución sólida fcc del Fe-γ (austenita) hasta una solución sólida (martensita) tetragonal centrada en cuerpo (bct). En (a) se muestra la celdilla unitaria bct comparada con la red fcc según los ejes $<100>_{\alpha}$. En (b) se muestra la celdilla unitaria bct después (izquierda) y antes (derecha) de la transformación. Los círculos abiertos representan los átomos de hierro. El círculo sólido representa el átomo de carbono disuelto intersticialmente. Esta ilustración relativa a la transformación martensítica fue expuesta por primera vez por Bain en 1924, y, a pesar de que el estudio posterior ha refinado los detalles del mecanismo de transformación, se mantiene como un esquema útil y popular. (De J. W. Christian, en *Principles of Heat Treatment of Steel*, G. Krauss, Ed., American Society for Metals, Metals Park, OH, 1980.)



Figura 10.13. Microestructura acicular o en forma de agujas de la martensita 1000 ×. (De *Metals Handbook*, 8th ed., Vol. 7: *Atlas of Microstructures*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1972.)

Figura 10.14. Diagrama de transformación de enfriamiento continuo (CCT, *continuous cooling transformation*), superpuesto al diagrama de transformación isoterma de la Figura 10.11. El efecto general del enfriamiento continuo es el desplazamiento de las curvas de transformación hacia abajo y hacia la derecha del diagrama. (De *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1977.)

la derecha en condiciones no isotérmicas. La Figura 10.14 muestra un **diagrama de transformación de enfriamiento continuo.** Con el propósito de la simple ilustración, no se ha alcanzado en el presente libro tal grado de detalle. No obstante, los principios que se demuestran son igualmente válidos.

Hasta este punto, el análisis se ha centrado en la composición eutectoide. La Figura 10.15 muestra el diagrama TTT correspondiente a la composición hipereutectoide de la Figura 9.40. La diferencia más obvia entre este diagrama y el correspondiente a la composición eutectoide es la curva adicional que se extiende desde la «nariz» de la perlita hasta la línea horizontal a 880 ºC. Esta línea se corresponde con el proceso adicional de difusión asociado a la formación de la cementita proeutectoide. Resulta menos obvio el desplazamiento hacia abajo de las temperaturas correspondientes a la formación de martensita, tales como la M_s. La Figura 10.16 muestra un diagrama TTT similar para la composición hipoeutectoide de la Figura 9.41. Este diagrama incorpora la formación de ferrita proeutectoide y muestra unas temperaturas de formación de la martensita superiores a las correspondientes al acero eutectoide. Por lo general, la reacción martensítica tiene lugar a temperaturas decrecientes cuanto mayor es el contenido en carbono dentro de una región próxima a la composición eutéctica.

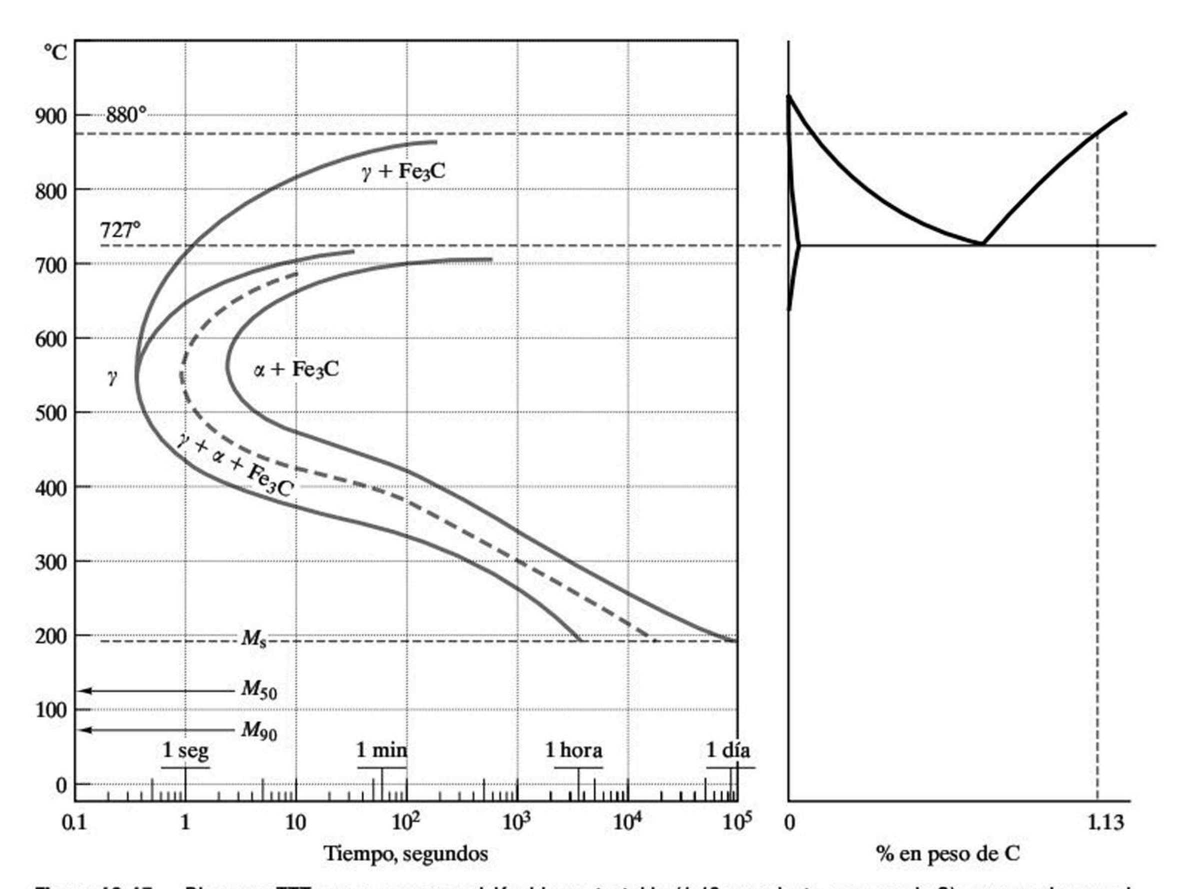


Figura 10.15. Diagrama TTT para una composición hipereutectoide (1.13 por ciento en peso de C) comparado con el diagrama de fases Fe-Fe_3C. La evolución de la microestructura de esta aleación durante el enfriamiento lento se mostraba en la Figura 9.40. (Diagrama TTT de *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1977.)

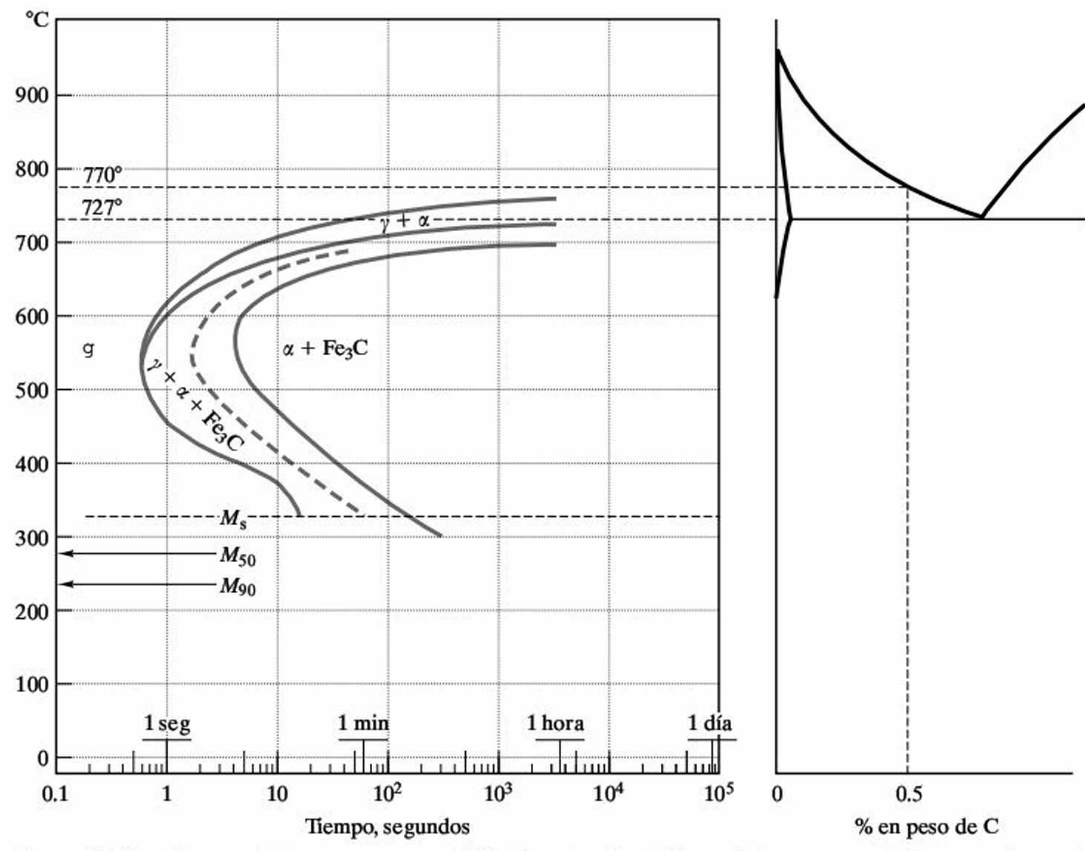


Figura 10.16. Diagrama TTT para una composición hipoeutectoide (0.5 por ciento en peso de C) comparado con el diagrama de fases Fe-Fe_3C. La evolución de la microestructura de esta aleación durante el enfriamiento lento se mostraba en la Figura 9.41. Comparando las Figuras 10.11, 10.15 y 10.16, se puede observar que la transformación martensítica tiene lugar a temperaturas decrecientes según aumenta en contenido en carbono en las proximidades de la composición eutectoide. (Diagrama TTT de *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1977.)

TRATAMIENTO TÉRMICO DEL ACERO

Conociendo la base de los diagramas TTT, es factible tratar algunos de los principios básicos del tratamiento térmico de los aceros. Éste es un campo muy amplio con un enorme significado comercial. En este libro, con carácter introductorio, sólo se hará referencia a algunos ejemplos elementales. A modo de ilustración, se seleccionará la composición eutectoide.

Como se analizó previamente, la martensita es una fase frágil. De hecho, es tan frágil que un producto compuesto al 100 por ciento de martensita resultaría poco práctico, de forma similar a un martillo de cristal. Un primer paso común previo al ajuste de las propiedades mecánicas de un acero es la obtención de un material completamente martensítico mediante un temple rápido. Posteriormente, puede disminuirse la fragilidad de este acero volviendo a calentarlo a una temperatura a la que sea posible la transformación a las fases de equilibrio α y Fe_3C. Calentando durante poco tiempo a una temperatura moderada, se obtiene un producto de ele-

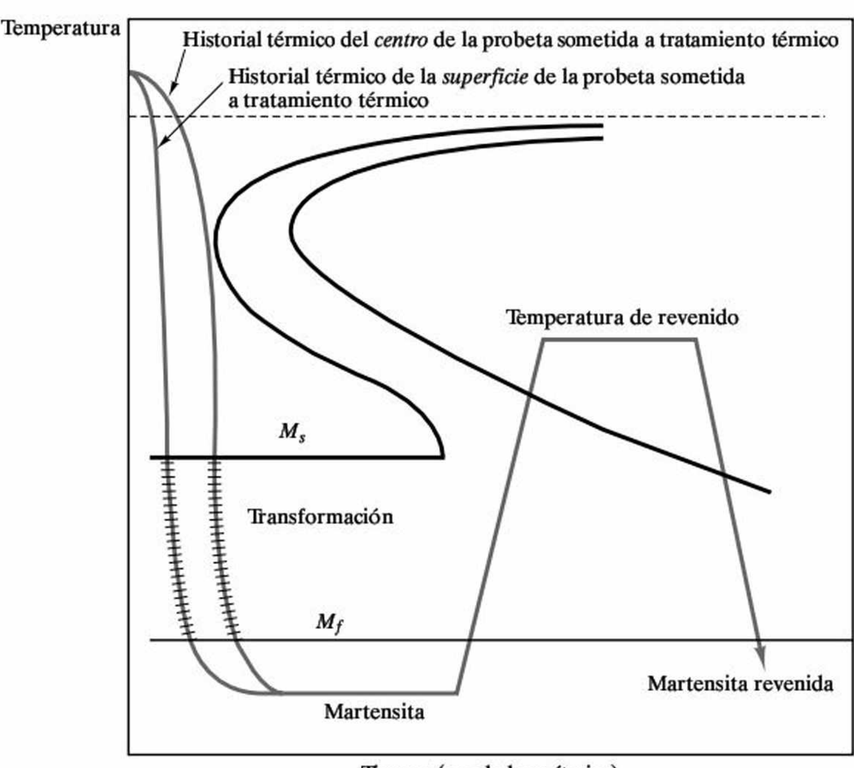


Figura 10.17. El revenido se corresponde con un historial térmico $[T = f(t)]$ en el cual la martensita, obtenida mediante el temple de la austenita, se calienta nuevamente. La martensita revenida resultante está formada por las fases de equilibrio, Fe-α y Fe_3C, pero con una microestructura distinta tanto a la de la perlita como a la de la bainita (*véase* la Figura 10.18). (De *Metals Handbook*, 8th ed., Vol 2, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1964. Debería tenerse en cuenta que el diagrama TTT es, por simplicidad, el correspondiente a un acero eutectoide. En la práctica, el revenido se lleva a cabo generalmente en aceros para los que las reacciones gobernadas por difusión son más lentas, con el fin e realizar temples menos severos.)

vada resistencia y baja ductilidad. Al calentar durante tiempos mayores se obtiene una mayor ductilidad (debido a que la cantidad de martensita restante es menor). La Figura 10.17 muestra, superpuesto a un diagrama TTT, un perfil de temperatura $[T = f(t)]$ que representa este proceso convencional, conocido con el nombre de **revenido**. (Es importante recordar que la superposición de curvas de calentamiento y enfriamiento a un diagrama TTT isotérmico es sólo una ilustración esquemática.) La microestructura $\alpha + Fe_3C$ obtenida mediante el revenido es distinta de la perlita y de la bainita, lo que no resulta sorprendente dado que los caminos seguidos para su obtención son fundamentalmente diferentes. La perlita y la bainita se forman durante el enfriamiento de la austenita, que es una solución sólida con red cúbica centrada en las caras. La microestructura conocida como **martensita revenida** (Figura 10.18) se obtiene durante el calentamiento de la martensita, que es una solución sólida de Fe y C con red tetragonal centrada en el cuerpo. La morfología de la Figura 10.18 muestra cómo se ha producido la coalescencia del carburo formando partículas aisladas dentro de una matriz de ferrita.

Un posible problema asociado al temple y al revenido convencionales es que la pieza se puede distorsionar y agrietar debido al enfriamiento desigual durante la etapa de temple. El exterior de la pieza se enfriará más rápidamente y, por tanto, se transformará en martensita antes que el interior. Durante el breve periodo de tiempo en el cual el interior y el exterior tengan distintas estructuras cristalinas, pueden generarse tensiones significativas. La zona con estructura martensítica es,

como ya se sabe, muy frágil y susceptible a la formación de grietas. Una solución sencilla a este problema consiste en un tratamiento térmico conocido como **martempering**, que se muestra en la Figura 10.19. Si se detiene el temple por encima de M_s, se puede conseguir la homogeneización de la temperatura dentro de toda la pieza mediante una breve etapa isotérmica. Posteriormente, un enfriamiento lento permite que la transformación martensítica se desarrolle por igual en toda la pieza. De nuevo, se consigue una mayor ductilidad mediante una última etapa de revenido.

Un método alternativo cuyo fin es evitar la distorsión y el agrietamiento asociados al temple y revenido convencional es el tratamiento térmico conocido como **austempering**, que se muestra en la Figura 10.20. Este tratamiento presenta la ventaja de evitar por completo la etapa de recalentamiento, con un elevado coste asociado. Como en el caso del martempering, se detiene el temple justo por encima de M_s. En el austempering la etapa isotérmica se extiende hasta que se completa la transformación bainítica. Como esta microestructura ($\alpha + Fe_3C$) es más estable que la martensita, el enfriamiento posterior no da

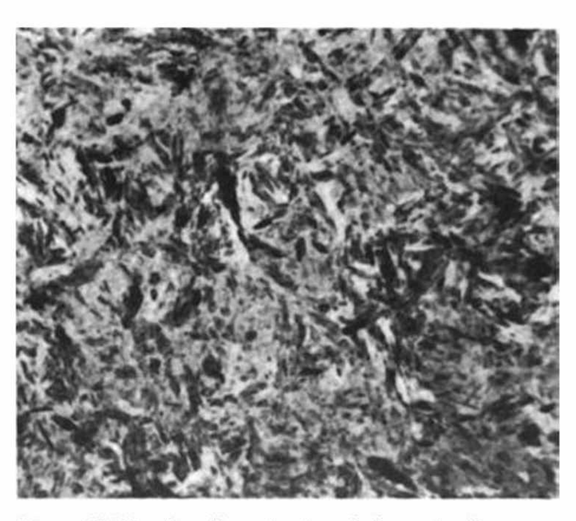


Figura 10.18. La microestructura de la martensita revenida, aun a pesar de ser una estructura en equilibrio de Fe-α y Fe_3C, difiere de la de la perlita (Figura 9.2) y de la de la bainita (Figura 10.9), 825 ×. Esta microestructura particular corresponde a un acero con 0.50 por ciento en peso de C, comparable al descrito por la Figura 10.16. (De *Metals Handbook*, 8th ed., Vol. 7: *Atlas of Microstructures*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1972.)

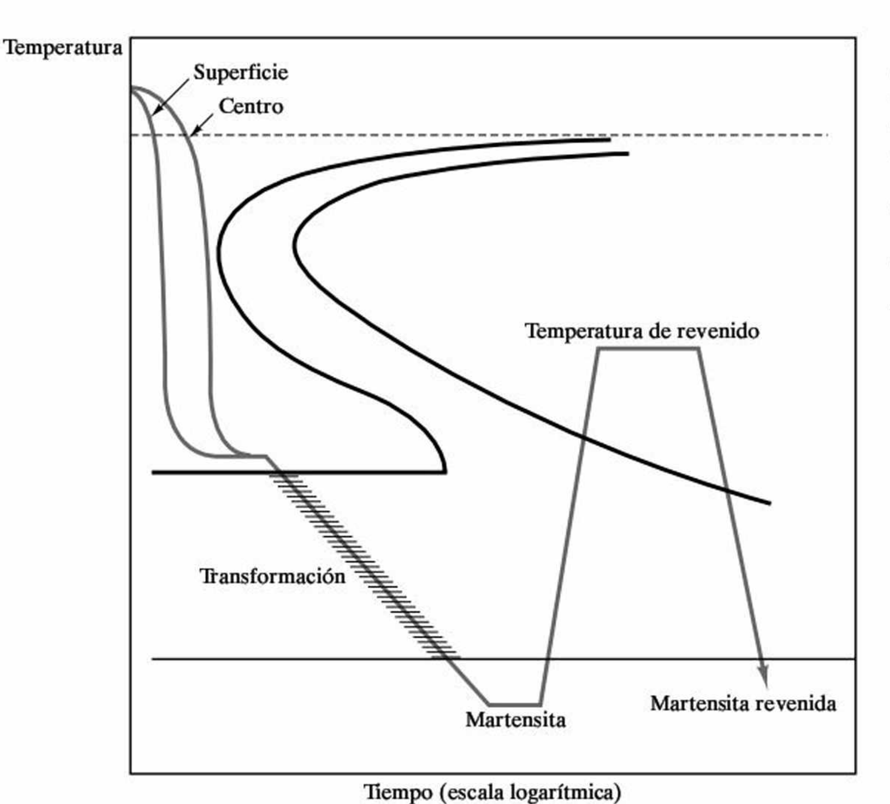


Figura 10.19. En el martempering, el temple se detiene justo por encima de M_s. El enfriamiento lento a través del intervalo de temperaturas correspondiente a la transformación martensítica reduce las tensiones asociadas al cambio cristalográfico. La etapa de calentamiento final es equivalente al revenido convencional. (De *Metals Handbook*, 8th ed., Vol. 2, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1964.)

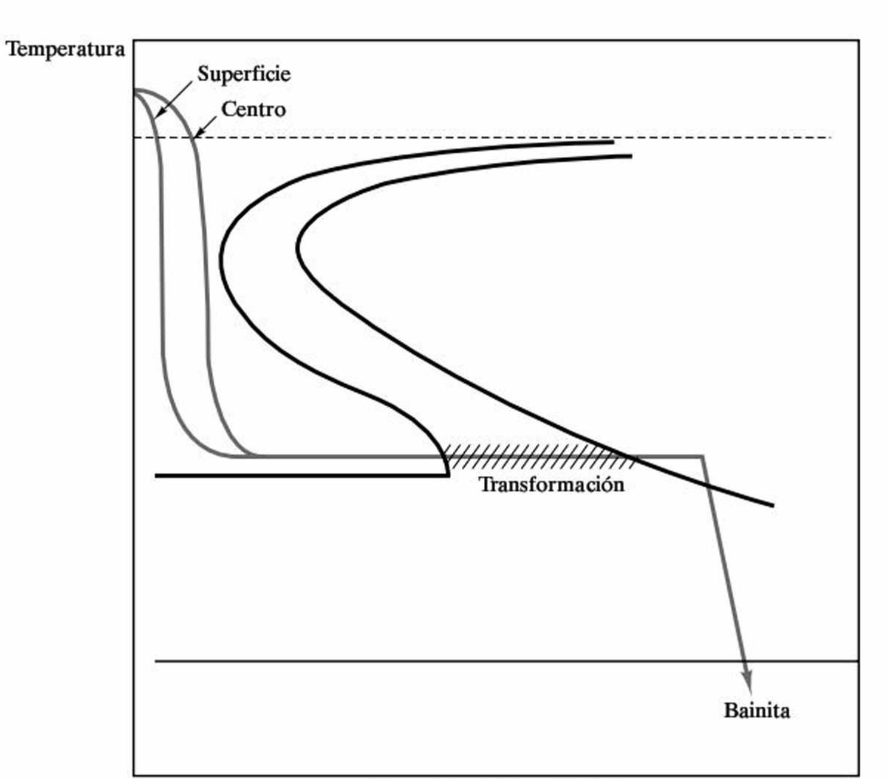


Figura 10.20. Al igual que el martempering, el austempering evita la distorsión y el agrietamiento asociados al temple a través del intervalo de transformación martensítica. En este caso, la aleación se mantiene por encima de M_s durante el tiempo necesario para permitir la transformación completa en bainita. (De *Metals Handbook*, 8th ed., Vol. 2, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1964.)

lugar a su formación. El control de la dureza se obtiene mediante la adecuada selección de la temperatura de transformación bainítica. La dureza aumenta al disminuir la temperatura de transformación debido a la disminución del tamaño de grano de la estructura.

Conviene hacer un comentario final acerca de las ilustraciones esquemáticas de los tratamientos térmicos. Sus principios básicos se han mostrado de manera adecuada mediante el sencillo diagrama TTT correspondiente a la composición eutectoide. Sin embargo, los distintos tratamientos térmicos se aplican de forma similar a aceros con una amplia gama de composiciones a los que corresponden diagramas TTT que pueden diferir sustancialmente del de la composición eutectoide. Sirva como ejemplo el hecho de que el austempering no resulta práctico en el caso de algunos aceros aleados debido a que la adición de aleantes aumenta acusadamente el tiempo necesario para completar la transformación bainítica. Además, la aplicación práctica del temple de un acero eutectoide tal como se ha descrito es limitada debido a las altas velocidades de enfriamiento necesarias para evitar la «nariz» de la transformación perlítica.

EJEMPLO 10.2

(a) ¿Cuál es el tiempo necesario para que un 50 por ciento de la austenita se transforme en perlita a 600 °C?

(b) ¿Cuál es el tiempo necesario para que un 50 por ciento de la austenita se transforme en bainita a 300 °C?

Solución

(a) Este problema es una aplicación directa de la Figura 10.7. La línea discontinua indica el punto correspondiente a la mitad de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$. A 600 °C, el tiempo que se precisa para alcanzar dicha línea es $\sim 3\frac{1}{2}$ s.

(b) A 300 °C, el tiempo es ∼480 s u 8 min.

EJEMPLO 10.3

(a) Calcúlese la microestructura de un acero con 0.77 por ciento en peso de C sometido al siguiente tratamiento térmico: (i) temple instantáneo desde la región γ hasta 500 °C, (ii) mantenimiento a esta temperatura durante 5 s, y (iii) temple instantáneo hasta 250 °C.

(b) ¿Qué ocurriría si se mantuviera la microestructura resultante durante 1 día a 250 °C y posteriormente se enfriara hasta la temperatura ambiente?

(c) ¿Qué ocurriría si la microestructura resultante del apartado (a) se templara directamente hasta la temperatura ambiente?

(d) Realícese un esquema de los distintos tratamientos térmicos.

Solución

(a) Se puede contestar a esta pregunta de forma precisa a partir de la Figura 10.7 suponiendo temples rápidos ideales. Las dos primeras etapas del tratamiento conducen a ∼ un 70 por ciento de transformación en perlita fina. El temple final retendrá este estado:

$$30\%\,\gamma + 70\% \text{ perlita fina } (\alpha + Fe_3C).$$

(b) La perlita permanece estable, pero la γ retenida tendrá tiempo suficiente para transformarse en bainita, conduciendo al siguiente estado final:

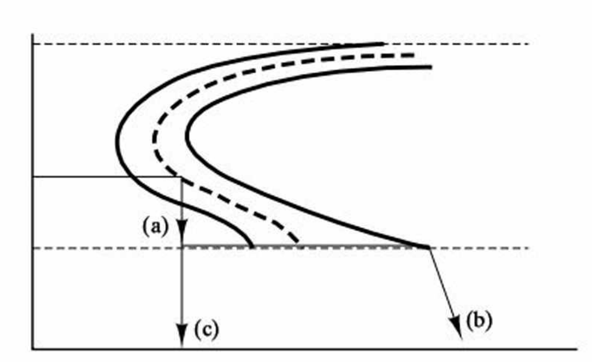
$$30\% \text{ bainita } (\alpha + Fe_3C) + 70\% \text{ perlita fina } (\alpha + Fe_3C).$$

(c) De nuevo, la perlita permanece estable, pero la mayor parte de la γ retenida se hará inestable. En este caso, se deben considerar los datos correspondientes a la transformación martensítica de la Figura 10.11. La microestructura resultante será

$$70\% \text{ perlita fina } (\alpha + Fe_3C) + \sim 30\% \text{ martensita.}$$

(Debido a que la transformación martensítica no se completa hasta −46 °C, quedará a temperatura ambiente una pequeña cantidad de γ no transformada.)

(d)



EJEMPLO 10.4

Estímese la velocidad de temple necesaria para evitar la formación de perlita en:

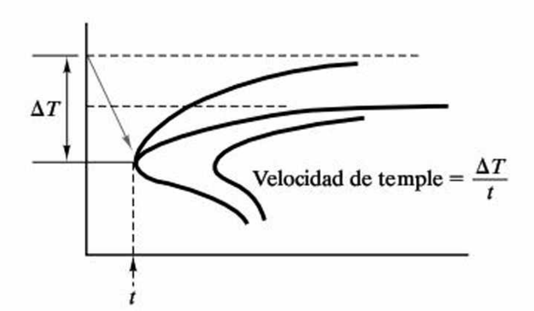
(a) Un acero con un 0.5 por ciento en peso de C.

(b) Un acero con un 0.77 por ciento en peso de C.

(c) Un acero con un 1.13 por ciento en peso de C.

SOLUCIÓN

En cada caso, se busca la velocidad a la que debe disminuirse la temperatura para evitar la «nariz» perlítica.



Nota. Se está empleando un diagrama de transformación isotérmico para ilustrar un proceso de enfriamiento continuo. Un cálculo preciso requeriría una curva real de transformación en enfriamiento continuo.

(a) A partir de la Figura 10.16 para un acero con un 0.5 por ciento en peso de C, se debe templar desde el límite de la austenita (700 °C) hasta ~520 °C en ~0.6 s, con lo que se obtiene

$$\frac{\Delta T}{t} = \frac{(770 - 520)\,^{\circ}\mathrm{C}}{0.6\ \mathrm{s}} = 420\,^{\circ}\mathrm{C/s}.$$

(b) De la Figura 10.11 para un acero con un 0.77 por ciento en peso de C, se deduce que se debe templar desde la temperatura del eutectoide (727 °C) hasta ~550 °C en ~0.7 s, lo que da

$$\frac{\Delta T}{t} = \frac{(727 - 550)\,°\text{C}}{0.7 \text{ s}} = 250\,°\text{C/s}.$$

(c) De la Figura 10.15 para un acero con un 1.13 por ciento en peso de C, se deduce que se debe templar desde el límite de la austenita (880 °C) hasta ~550 °C en ~0.35 s, por lo que resulta

$$\frac{\Delta T}{t} = \frac{(880 - 550)\,°\text{C}}{0.35 \text{ s}} = 940\,°\text{C/s}.$$

EJEMPLO 10.5

Calcúlese el tiempo necesario para realizar el tratamiento de austempering a 5 °C por encima de la temperatura M_s en el caso de:

(a) Un acero con un 0.5 por ciento en peso de C.

(b) Un acero con un 0.77 por ciento en peso de C.

(c) Un acero con un 1.13 por ciento en peso de C.

SOLUCIÓN

(a) La Figura 10.16 correspondiente un acero con un 0.5 por ciento en peso de C indica que la formación completa de la bainita ocurrirá a 5 °C por encima de M_s en

$$\sim 180 \text{ s} \times 1 \text{ min}/60 \text{ s} = 3 \text{ min}.$$

(b) Análogamente, la Figura 10.11 para un acero con un 0.77 por ciento en peso de C proporciona un tiempo de

$$\sim \frac{1.9 \times 10^4 \text{ s}}{3600 \text{ s/h}} = 5.3 \text{ h}.$$

(c) Finalmente, la Figura 10.15 para un acero con un 1.33 por ciento en peso de C proporciona un tiempo de austempering de

$$\sim 1 \text{ día}.$$

PROBLEMA 10.2

En el Ejemplo 10.2, se emplea la Figura 10.7 para la determinación del tiempo necesario para completar un 50 por ciento de la transformación en perlita y en bainita a 600 y a 300 °C, respectivamente. Repítanse los cálculos para **(a)** un 1 por ciento de transformación y **(b)** un 99 por ciento de transformación.

PROBLEMA 10.3

En el Ejemplo 10.3 se describe con detalle un caso particular de variación de la temperatura en función del tiempo. Contéstese a todas las preguntas de dicho ejemplo suponiendo un único cambio en el perfil de temperaturas; en concreto, que la etapa (i) es un temple instantáneo hasta 400 °C (en lugar de hasta 500 °C).

PROBLEMA 10.4

En el Ejemplo 10.4 se estimaron las velocidades de temple necesarias para retener austenita por debajo de la «nariz» perlítica. ¿Cuál sería el porcentaje de martensita en cada una de las aleaciones si se continuara templando hasta 200 °C?

PROBLEMA 10.5

En el Ejemplo 10.5 se calculó el tiempo de permanencia isotérmica necesario para el dar el tratamiento de austempering a tres aceros distintos. Si se desea realizar un martempering (Figura 10.19) es necesario enfriar la aleación antes de que comience la formación de bainita. ¿Durante cuánto tiempo se puede mantener a 5 °C por encima de M_s antes de que comience la formación de bainita **(a)** en un acero con un 0.5 por ciento en peso de C, **(b)** en un acero con un 0.77 por ciento en peso de C y **(c)** en un acero con un 1.13 por ciento en peso de C?

10.3. TEMPLABILIDAD

En lo que resta de capítulo se describirán varios tratamientos térmicos cuyo fin principal es modificar la **dureza** de una aleación metálica. En la Sección 6.4 se definió la dureza como el grado de indentación producido en un ensayo estándar. La indentación disminuye al aumentar la dureza. Una característica importante de la medida de dureza es su correlación directa con la resistencia. Por ahora, este análisis se centrará en los tratamientos térmicos, empleando la dureza como elemento de control del efecto que el historial de temperatura provoca en la resistencia de la aleación.

La experiencia aportada por los diagramas TTT demuestra la existencia de una tendencia general. Para un acero determinado, la dureza aumenta al aumentar la velocidad de temple. Sin embargo, para realizar una comparación sistemática del comportamiento de distintos aceros se debe tener en cuenta el enorme rango de composición de los aceros comerciales. La capacidad relativa de un acero para ser endurecido mediante temple se denomina **templabilidad**. Afortunadamente, se ha normalizado a nivel industrial un ensayo sencillo que permite una comparación sistemática. El **ensayo de templabilidad Jominy**[4] se representa en la Figura 10.21. En este ensayo, una barra de acero de dimensiones normalizadas (25 mm

---

[4] Walter Jominy (1893-1976), metalurgista estadounidense. Contemporáneo de E. C. Bain, fue, de forma similar, un investigador productivo en el campo de la metalurgia férrea. Mantuvo cargos importantes en laboratorios industriales, del gobierno y de la universidad.

de diámetro y 100 mm de longitud) se calienta hasta la temperatura de austenización y, posteriormente, se hace incidir un chorro de agua sobre uno de sus extremos. Para aceros al carbono y aceros de baja aleación este procedimiento normalizado de temple genera un gradiente de velocidades de enfriamiento a lo largo de la barra Jominy, ya que las propiedades térmicas (como la conductividad) son prácticamente idénticas para dichas aleaciones. (*Véase* el Capítulo 11 para otros tipos de aceros. Los aceros al carbono y los aceros de baja aleación son los más empleados para endurecimiento por temple, para lo cual el ensayo Jominy resulta muy útil.)

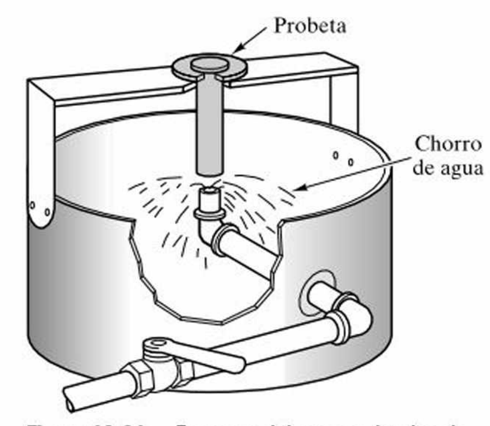
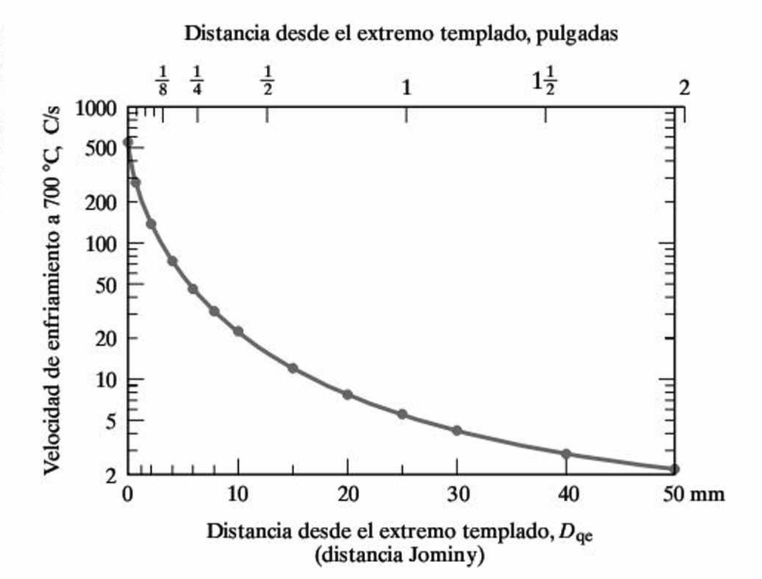


Figura 10.21. Esquema del ensayo Jominy de templabilidad. (De W. T. Lankford *et al.*, *The Making, Shaping, and Treating of Steel*, 10th ed., United States Steel. Pittsburg, PA, 1985. Copyright 1985 by United States Steel Corporation.)

La Figura 10.22 muestra cómo varía la velocidad de enfriamiento a lo largo de la barra Jominy. Un ensayo de temple por un extremo del tipo mostrado en las Figuras 10.21 y 10.22 es la base del diagrama de enfriamiento continuo de la Figura 10.14. Como cabría esperar, la velocidad de enfriamiento es mayor cerca del extremo de la barra sobre el que incide el chorro de agua. La variación de dureza que resulta a lo largo de una barra de un acero típico se indica en la Figura 10.23. La Figura 10.24 muestra un gráfico similar que compara varios aceros. En este caso se pueden hacer comparaciones de templabilidad, donde dicha templabilidad se corresponde con la magnitud relativa de la dureza a lo largo de la barra Jominy.

La información que el ensayo Jominy proporciona acerca de la templabilidad se puede emplear de dos formas complementarias. Si se conoce la velocidad de temple de una pieza determinada, los datos del ensayo Jominy pueden predecir la dureza de la misma. Por otro lado, las medidas de dureza en distintas zonas de una pieza de gran tamaño (que pueden haber experimentado enfriamientos desiguales) pueden identificar distintas velocidades de temple.

Figura 10.22. La velocidad de enfriamiento de la probeta Jominy (*véase* la Figura 10.21) varía a lo largo de su longitud. Esta curva es aplicable a casi todos los aceros al carbono y de baja aleación. (De L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 4th ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA, 1980.)



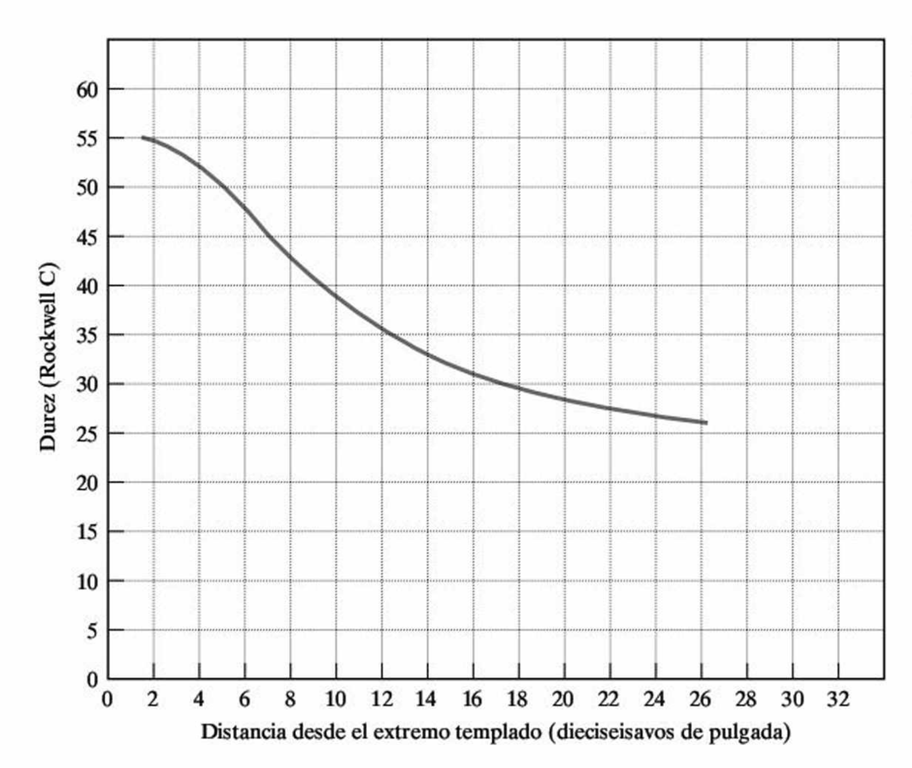


Figura 10.23. Variación de la dureza a lo largo de una probeta Jominy típica. (De W. T. Lankford *et al.*, *The Making, Shaping, and Treating of Steel*, 10th ed., United States Steel, Pittsburg, PA, 1985. Copyright 1985 by United States Steel Corporation.)

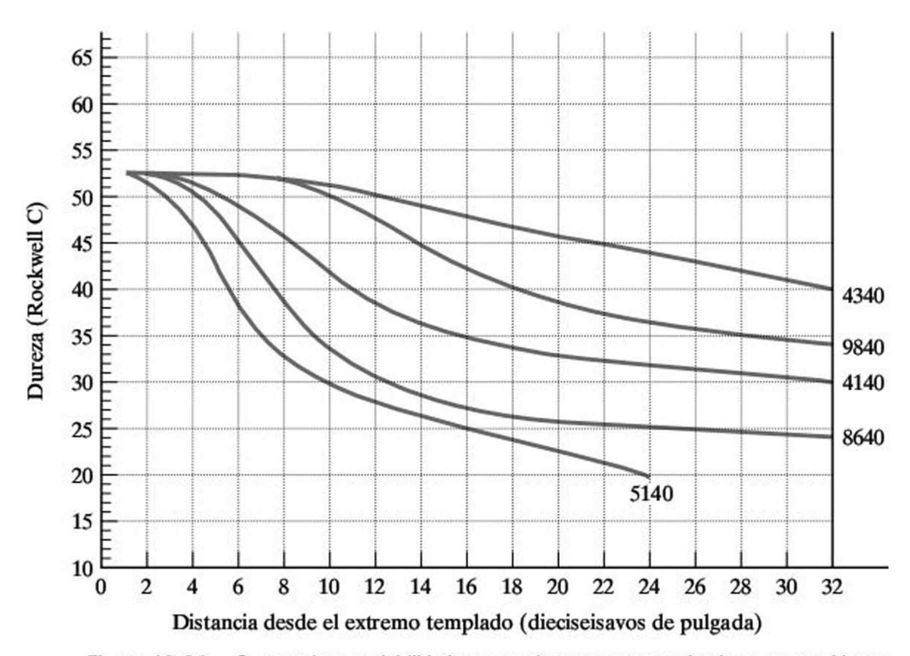


Figura 10.24. Curvas de templabilidad para varios aceros con el mismo contenido en carbono (0.40 por ciento en peso) y distinto contenido en elementos aleantes. Los códigos que designan las composiciones de las aleaciones se definen en la Tabla 11.1. (De W. T. Lankford *et al.*, *The Making, Shaping, and Treating of Steel*, 10th ed., United States Steel, Pittsburg, PA, 1985. Copyright 1985 by United States Steel Corporation.)

EJEMPLO 10.6

Se realiza una medida de dureza en un punto crítico de un eje de remolque de acero 4340 forjado. El valor de dureza obtenido es de 45 en la escala Rockwell C. ¿Cuál es la velocidad de enfriamiento experimentada por la pieza en el punto en cuestión?

Solución

Empleando la Figura 10.24 se observa que el ensayo Jominy de templabilidad para esta aleación proporciona una dureza de 45 Rockwell C a 22/16 in. desde el extremo templado, lo que es igual a

$$D = \frac{22}{16} \text{ in.} \times 25.4 \text{ mm/in.} = 35 \text{ mm.}$$

Volviendo a la Figura 10.22, que es aplicable a aceros al carbono y de baja aleación, se deduce que la velocidad de enfriamiento correspondiente fue aproximadamente

$$4\,°\text{C/s (a } 700\,°\text{C).}$$

Nota. Para responder con mayor precisión a una pregunta de este estilo resultaría apropiado consultar la «banda de templabilidad» obtenida a partir una serie de ensayos Jominy para la aleación en cuestión. Para la mayoría de las aleaciones, la dureza de un determinado punto puede oscilar entre un amplio rango de valores.

EJEMPLO 10.7

Estímese la dureza que se mediría en el punto crítico del eje analizado en el Ejemplo 10.6 si dicha pieza se hubiera fabricado con un acero 4140 en lugar del 4340.

Solución

La solución a este problema es trivial ya que la Figura 10.22 muestra que el comportamiento durante el enfriamiento de los aceros al carbono y de baja aleación es esencialmente el mismo. Se puede leer la dureza correspondiente al acero 4140 del gráfico de la Figura 10.24 a la misma distancia que la calculada en el Ejemplo 10.6 (esto es, a 35 mm). El resultado es una dureza de 32.5 Rockwell C.

Nota. El comentario añadido al Ejemplo 10.6 es aplicable también a este caso; es decir, existen unas «bandas de incertidumbre» asociadas a los datos proporcionados por el ensayo Jominy para una determinada aleación. A pesar de ello, la Figura 10.24 sigue resultando bastante útil para indicar que la aleación 4340 es significativamente más templable y que, para una velocidad de temple determinada, puede esperarse obtener una pieza de mayor dureza.

PROBLEMA 10.6

En el Ejemplo 10.6 se estimó la velocidad de temple necesaria para obtener una dureza 45 Rockwell C en un acero 4340. ¿Qué velocidad de temple sería necesaria para obtener una dureza de **(a)** 50 Rockwell C y **(b)** 40 Rockwell C?

PROBLEMA 10.7

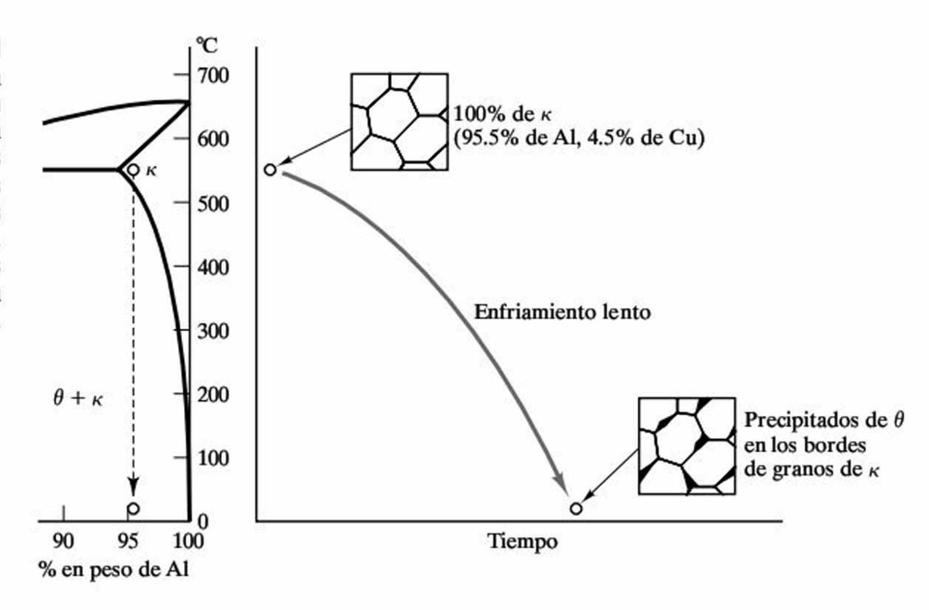
En el Ejemplo 10.7, se obtuvo que la dureza de un acero 4140 es inferior a la de un acero 4340 (a igual velocidad de temple). Determínese la dureza correspondiente a **(a)** un acero 9840, **(b)** un acero 8640 y **(c)** un acero 5140.

10.4. ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN

En la Sección 6.3 se vio que la existencia de pequeños obstáculos para el movimiento de las dislocaciones puede reforzar (o endurecer) un metal (por ejemplo, la Figura 6.25). Los pequeños precipitados de segundas fases resultan efectivos en esta tarea. En el Capítulo 9, se vio que las secuencias de enfriamiento conducen a la precipitación de segundas fases para ciertas composiciones de aleación (por ejemplo, la Figura 9.37b). Muchos sistemas de aleación se valen de este **endurecimiento por precipitación**. El ejemplo más común de este fenómeno se encuentra en el sistema Al-Cu. La Figura 10.25 muestra el extremo rico en Al del diagrama de fases Al-Cu junto con la microestructura que se obtiene durante el enfriamiento lento. Como los precipitados son relativamente gruesos y se encuentran aislados en los bordes de grano, el endurecimiento producido por la presencia de una segunda fase es pequeño. La Figura 10.26 muestra un perfil de temperaturas sustancialmente distinto. En este caso, la microestructura basta se vuelve a calentar hasta la región de una sola fase (κ). Esta etapa se denomina, apropiadamente, **tratamiento de solución**. Posteriormente, la estructura monofásica se templa hasta la temperatura ambiente, temperatura a la que la precipitación es bastante lenta y, como consecuencia, se mantiene la solución sólida sobresaturada como fase metaestable. Durante el posterior calentamiento hasta una temperatura intermedia, la difusión en estado sólido de los átomos de cobre en el aluminio es lo suficientemente rápida para permitir la obtención de una dispersión fina de precipitados. Estos precipitados resultan ser barreras efectivas para las dislocaciones y proporcionan un importante endurecimiento de la aleación. Debido a que este proceso de precipitación necesita de un cierto tiempo, también se denomina **endurecimiento por maduración**[5]. La Figura 10.27 ilustra la **sobremaduración**, en la cual el proceso de precipitación se mantiene durante un tiempo tal que permite a los precipitados coalescer, dando lugar a una dispersión más basta, que resulta menos efectiva como barrera para las dislocaciones. La Figura 10.28 muestra la estructura

[5] *N. de T.:* Algunos autores emplean el término *envejecimiento* (*age hardening*) en lugar de *maduración.*

Figura 10.25. Durante el enfriamiento lento de una aleación Al-Cu (4.5 por ciento en peso) desde la región de una sola fase (κ) del diagrama de fases hasta la región de dos fases ($\kappa + \theta$), se forman precipitados gruesos en los bordes de grano. Estos precipitados aislados afectan en pequeña medida a la dureza de la aleación.



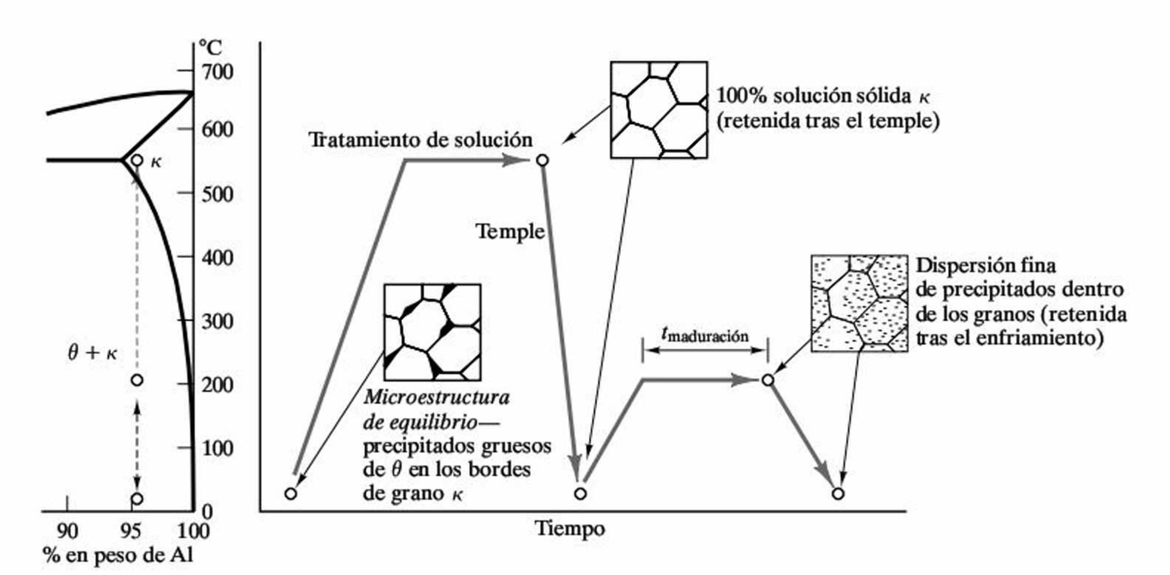


Figura 10.26. Al templar y posteriormente calentar una aleación Al-Cu (4.5 por ciento en peso), tiene lugar una precipitación fina en el interior de los granos de κ. Estos precipitados resultan efectivos para dificultar el movimiento de las dislocaciones y, en consecuencia, para aumentar la dureza de la aleación (y su resistencia). Este proceso es conocido como endurecimiento por precipitación o maduración.

(formada durante las primeras etapas de la precipitación) más efectiva como barrera para las dislocaciones. Estos precipitados se denominan **zonas de Guinier-Preston**[6] (o zonas G. P.) y se caracterizan por tener **entrecaras coherentes**, en las

---

[6] Andre Guinier (1911-2000), físico francés, y George Dawson Preston (1896-1972), físico inglés. En la década de 1930 estos físicos determinaron la estructura atómica detallada (Figura 10.28) empleando para ello una potente herramienta: la difracción de rayos X (*véase* la Sección 3.7).

que coinciden las estructuras cristalinas de la matriz y el precipitado. Esta coherencia se pierde en los precipitados de mayor tamaño que se forman en la sobremaduración.

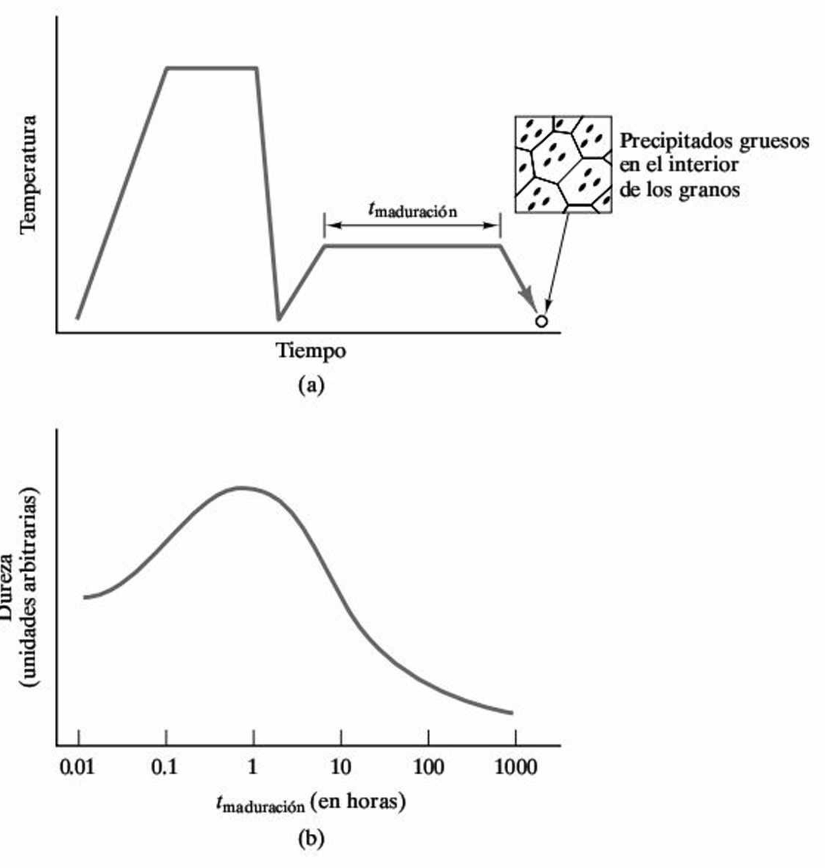


Figura 10.27. (a) Al aumentar la duración de la etapa de calentamiento posterior al temple, los precipitados coalescen y resultan menos efectivos para el endurecimiento de la aleación. El resultado se conoce como *sobremaduración*. (b) Variación de la dureza con la duración de la etapa de calentamiento posterior al temple (*tiempo de maduración*).

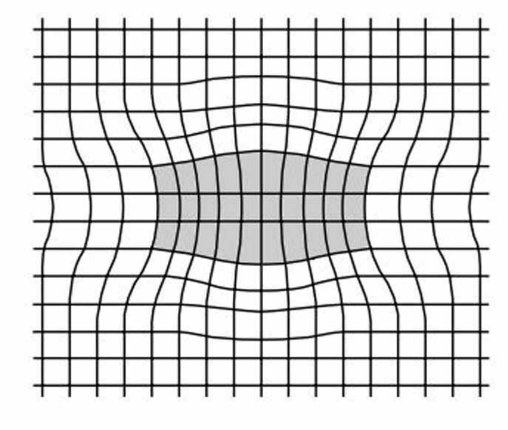


Figura 10.28. Esquema de la geometría cristalina de una zona de Guinier-Preston (G.P.). Esta estructura es la más efectiva en el endurecimiento por precipitación, y es la que se corresponde con el máximo de dureza de la Figura 10.27b. Téngase en cuenta la existencia de entrecaras coherentes según toda la longitud del precipitado. El tamaño del precipitado es, aproximadamente, 15 nm × 150 nm. (De H. W. Hayden, W. G. Moffat y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 3: *Mechanical Behavior*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1965.)

EJEMPLO 10.8

(a) Calcúlese la cantidad de fase θ que precipitará en los bordes de grano de la microestructura de equilibrio mostrada en la Figura 10.25.

(b) ¿Cuál es la cantidad máxima de zonas de Guinier-Preston que puede esperarse en una aleación con 4.5 por ciento en peso de Cu?

SOLUCIÓN

(a) Al ser ésta una pregunta relativa a un estado de equilibrio se debe volver a los diagramas de fases del Capítulo 9. Empleando el diagrama de fases Al-Cu (Figura 9.27) y la Ecuación 9.10, se obtiene

$$\% \text{ en peso de fase } \theta = \frac{x - x_\kappa}{x_\theta - x_\kappa} \times 100\% = \frac{4.5 - 0}{53 - 0} \times 100\% = 8.49\%.$$

(b) Como las zonas de Guinier-Preston son las precursoras de los precipitados de equilibrio, la máxima cantidad presente de las mismas será 8.49 por ciento.

Nota. Este cálculo se realizó en un caso similar tratado en el Ejemplo 9.10.

PROBLEMA 10.8

En el Ejemplo 10.8 se considera la naturaleza de la precipitación en una aleación 95.5 Al-4.5 Cu. Repítanse los mismos cálculos para una aleación 96 Al-4 Cu.

10.5. RECOCIDO

Uno de los tratamientos térmicos más importantes descritos en este capítulo (en la Sección 10.2) es el revenido, en el cual un material (martensita) se ablanda mediante permanencia a alta temperatura durante un espacio de tiempo apropiado. El **recocido** es un tratamiento térmico comparable en el cual se reduce la dureza de una microestructura con acritud mediante permanencia a temperatura elevada. Con el fin de poder apreciar los detalles de la evolución microestructural correspondiente a este tratamiento, es necesario analizar el significado de los siguientes cuatro términos: *acritud*, *restauración*, *recristalización* y *crecimiento de grano*.

ACRITUD

Acritud significa deformación mecánica de un material a temperaturas relativamente bajas. Este concepto se introdujo en la Sección 6.3 al relacionar el movimiento de las dislocaciones con la deformación mecánica. El grado de acritud se define en relación a la reducción relativa del área de la sección transversal del ma-

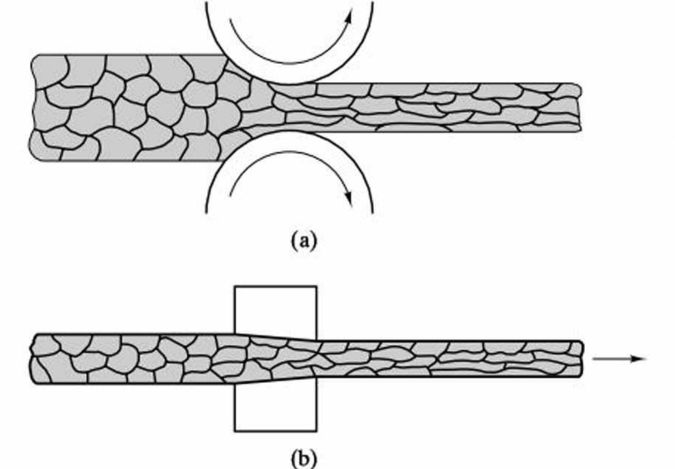


Figura 10.29. Ejemplos de procesos de deformación en frío: (a) laminado en frío de una barra o chapa y (b) estirado en frío de un alambre. Nótese en estos esquemas que la reducción de área generada por la operación de deformación en frío está asociada con una orientación preferente de la estructura granular.

terial, causada por procesos tales como el laminado o la extrusión (Figura 10.29). El porcentaje de acritud viene dado por

$$\%\ \mathrm{CW} = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100\%, \qquad \textbf{(10.2)}$$

donde A_0 es el área inicial de la sección transversal y A_f es el área final de la sección transversal del material con acritud. La dureza y resistencia del material aumentan al hacerlo el % CW, proceso que se denomina *endurecimiento por acritud*. El mecanismo causante de este tipo de endurecimiento se basa en la resistencia a la deformación plástica opuesta por la elevada densidad de dislocaciones que se generan durante el proceso de deformación en frío. (Recuérdese el análisis realizado en la Sección 6.3.) La densidad de dislocaciones se puede expresar como la longitud de líneas de dislocación por unidad de volumen (por ejemplo, m/m^3 o, en unidades netas, m^{-2}). Una aleación recocida puede tener una densidad de dislocaciones tan baja como $10^{10}\ m^{-2}$, presentando por consiguiente un valor de dureza bajo. Una aleación con un elevado grado de acritud puede tener una densidad de dislocaciones tan alta con $10^{16}\ m^{-2}$, presentando una dureza (y resistencia) significativamente mayor.

La Figura 10.30a muestra una microestructura con acritud. Los granos, severamente distorsionados, son inestables. Al someter a esta microestructura a temperaturas elevadas en las que los átomos dispongan de suficiente movilidad, el material puede ablandarse y es posible que se genere una nueva microestructura.

RESTAURACIÓN

La etapa más sutil del recocido es la **restauración**. Durante ésta, no tiene lugar ningún gran cambio en la microestructura. Sin embargo, la movilidad de los átomos es la suficiente para disminuir la concentración de defectos puntuales en el interior de los granos y, en algunos casos, permitir el movimiento de las disloca-

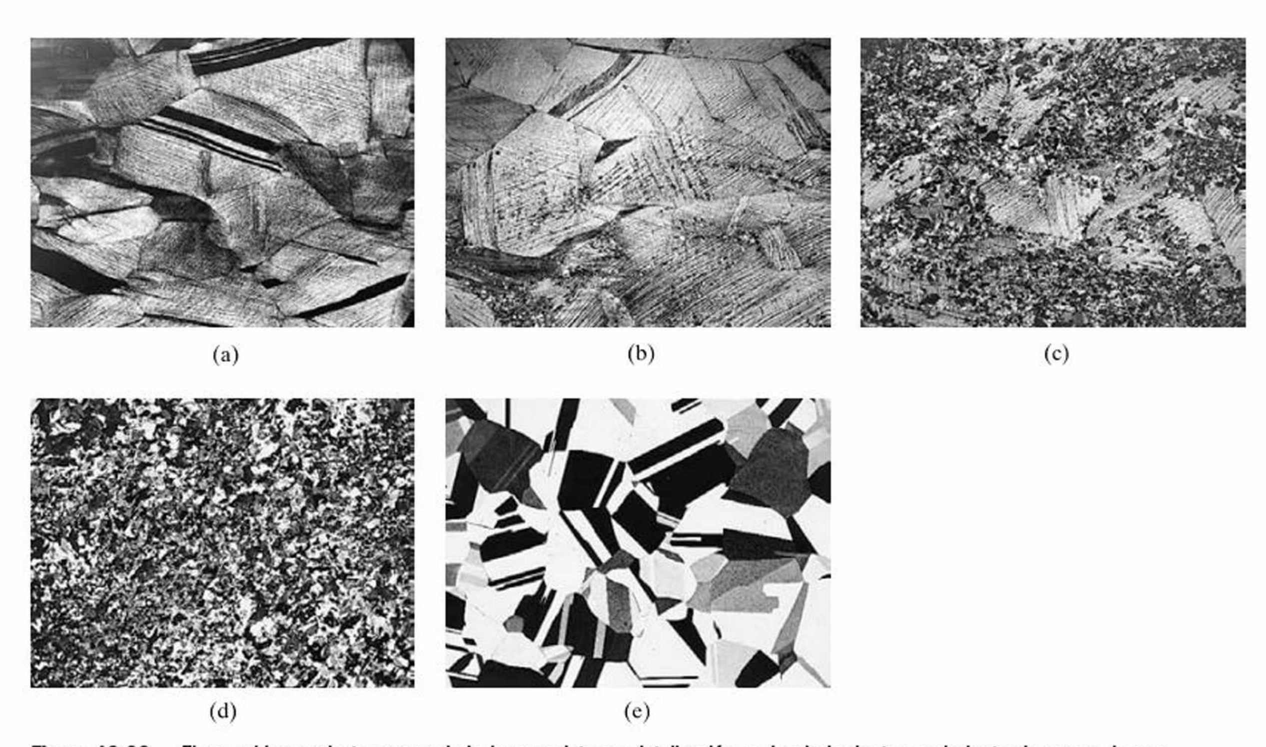


Figura 10.30. El recocido puede tener asociada la completa recristalización y el subsiguiente crecimiento de grano de una microestructura con acritud. (a) Un latón con acritud (deformado a través de unos rodillos de tal manera que se reduce su sección transversal en un tercio). (b) Después de 3 s a 580 °C aparecen nuevos granos. (c) Tras 4 s a 580 °C, están presentes muchos más granos nuevos. (d) Tras 8 s a 580 °C, tiene lugar la completa recristalización de la estructura. (e) Tras 1 h a 580 °C, la estructura ha experimentado un crecimiento de grano sustancioso. La fuerza que impulsa este proceso es la reducción de los bordes de grano, con una alta energía asociada. La mayor reducción de dureza en relación a este proceso tiene lugar en el paso (d). Todas las micrografías tienen un aumento de 75 ×. (Cortesía de J. E. Burke, General Electric Company, Schenectady, N.Y.)

ciones hacia posiciones menos energéticas. Este proceso lleva asociada una moderada disminución de dureza y puede ocurrir a temperaturas justo por debajo de las necesarias para producir cambios significativos en la microestructura. Aunque el efecto estructural de la restauración (principalmente una reducción de la cantidad de defectos puntuales) se traduce en una moderada influencia en el comportamiento mecánico, la conductividad eléctrica aumenta de forma significativa. (La relación existente entre la conductividad eléctrica y la regularidad estructural se estudiará más adelante, en la Sección 15.3.)

RECRISTALIZACIÓN

En la Sección 6.3 se estableció un concepto importante: «La temperatura a la cual la movilidad de los átomos es la suficiente para afectar a las propiedades mecánicas se encuentra aproximadamente entre un tercio y un medio de la temperatura absoluta de fusión, T_m». El resultado desde el punto de vista microestructural de una permanencia a tales temperaturas se denomina **recristalización** y se ilustra de

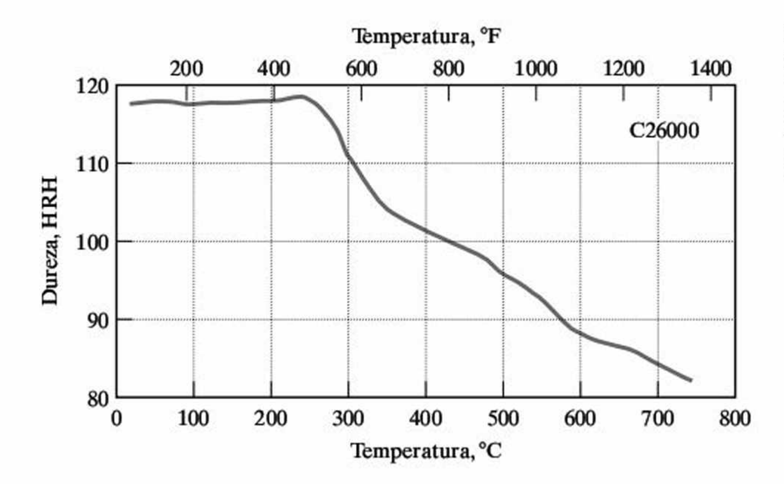


Figura 10.31. La caída acusada de la dureza identifica la temperatura de recristalización, ~290 °C para la aleación C26000, «latón de cartuchería». (De *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 4, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1981.)

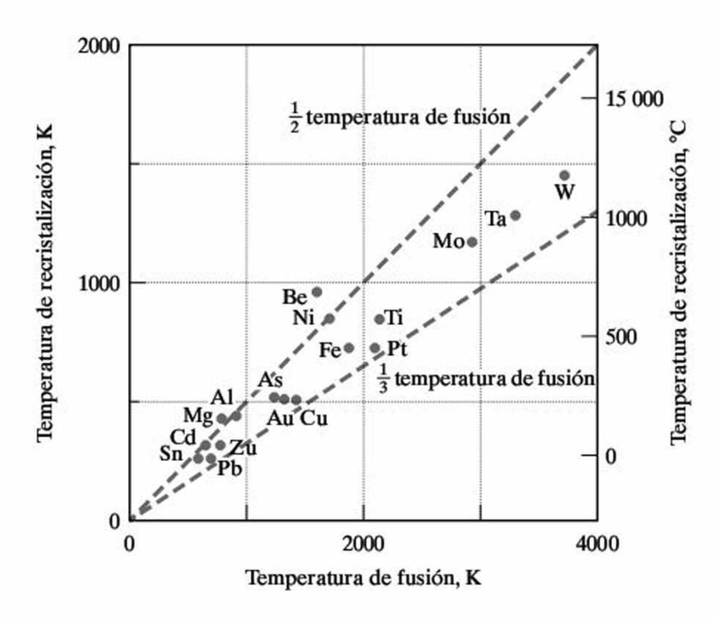


Figura 10.32. Temperatura de recristalización en función de la temperatura de fusión para varios metales. Esta figura es una representación gráfica de la regla empírica que establece que la movilidad atómica es la suficiente para afectar a las propiedades mecánicas cuando la temperatura es superior a un valor comprendido entre $\frac{1}{3}$ y $\frac{1}{2}$ de T_m en una escala de temperaturas *absolutas*. (De L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 3rd ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA, 1975.)

manera rotunda en las Figuras 10.30a-d. Se nuclean nuevos granos equiaxiales y libres de tensiones en las regiones de la microestructura con acritud sometidas a una elevada tensión (Figura 10.30b). Estos granos crecen al mismo tiempo hasta que llegan a constituir la totalidad de la microestructura (Figura 10.30c y d). Debido a que la etapa de nucleación tiene lugar para estabilizar el sistema, no resulta sorprendente el hecho de que la concentración de los núcleos de los nuevos granos aumente con el grado de acritud. Como resultado, el tamaño de grano de la microestructura recristalizada disminuye al aumentar el grado de acritud. La disminución de dureza que tiene lugar durante el recocido es muy apreciable, tal y como indica la Figura 10.31. Finalmente, la regla empírica que se cita al comienzo de este análisis relativo al proceso de recristalización define de modo efectivo la **temperatura de recristalización** (Figura 10.32). Para una aleación de composición

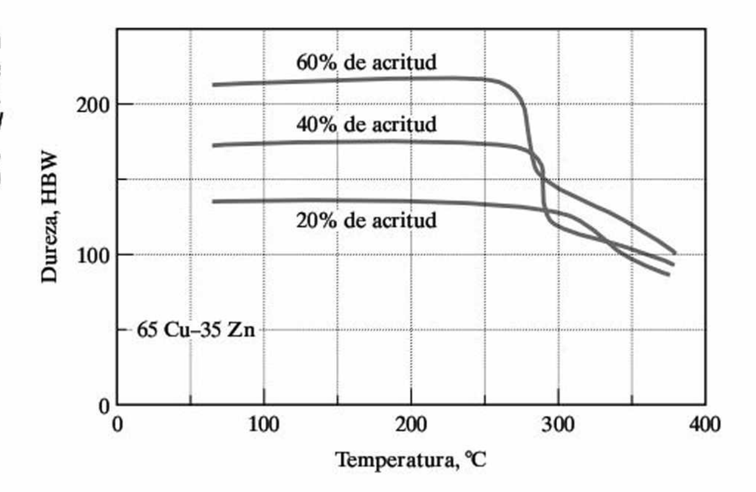


Figura 10.33. Para una aleación de cobre con acritud, la temperatura de recristalización disminuye ligeramente al aumentar el grado de acritud. (De L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 4th ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA, 1980.)

dada, la temperatura exacta de recristalización dependerá ligeramente del porcentaje de acritud. Un mayor valor del % CW se corresponde con un mayor grado de endurecimiento por deformación y, en correspondencia, con una menor temperatura de recristalización; esto es, se necesita un menor aporte de energía térmica para iniciar la regeneración de la microestructura (Figura 10.33).

CRECIMIENTO DE GRANO

La microestructura que se obtiene durante la recristalización (Figura 10.30d) aparece de forma espontánea. Dicha microestructura es estable en comparación con la estructura correspondiente al estado original con acritud (Figura 10.30a). Sin embargo, la microestructura de recristalización contiene una elevada concentración de bordes de grano. Se ha señalado frecuentemente desde el Capítulo 4 que la reducción de esas entrecaras de alta energía constituye un método para lograr una mayor estabilización de un sistema. La estabilidad de la perlita gruesa (Figura 10.10) fue uno de tales ejemplos. El aumento del grosor de las microestructuras de recocido mediante el crecimiento de grano es otro ejemplo. En la Figura 10.30e puede verse el **crecimiento de grano**, que no es distinto a la coalescencia de las burbujas de jabón, un proceso impulsado, de forma similar, por la reducción del área superficial. La Figura 10.34 muestra que esta etapa de crecimiento de grano provoca un ligero ablandamiento adicional de la aleación. Este efecto se encuentra predominantemente asociado a la recristalización.

EJEMPLO 10.9

El latón de cartuchería tiene una composición aproximada de un 70 por ciento en peso de Cu y un 30 por ciento en peso de Zn. ¿Cómo se comporta esta aleación en relación con la tendencia mostrada en la Figura 10.32?

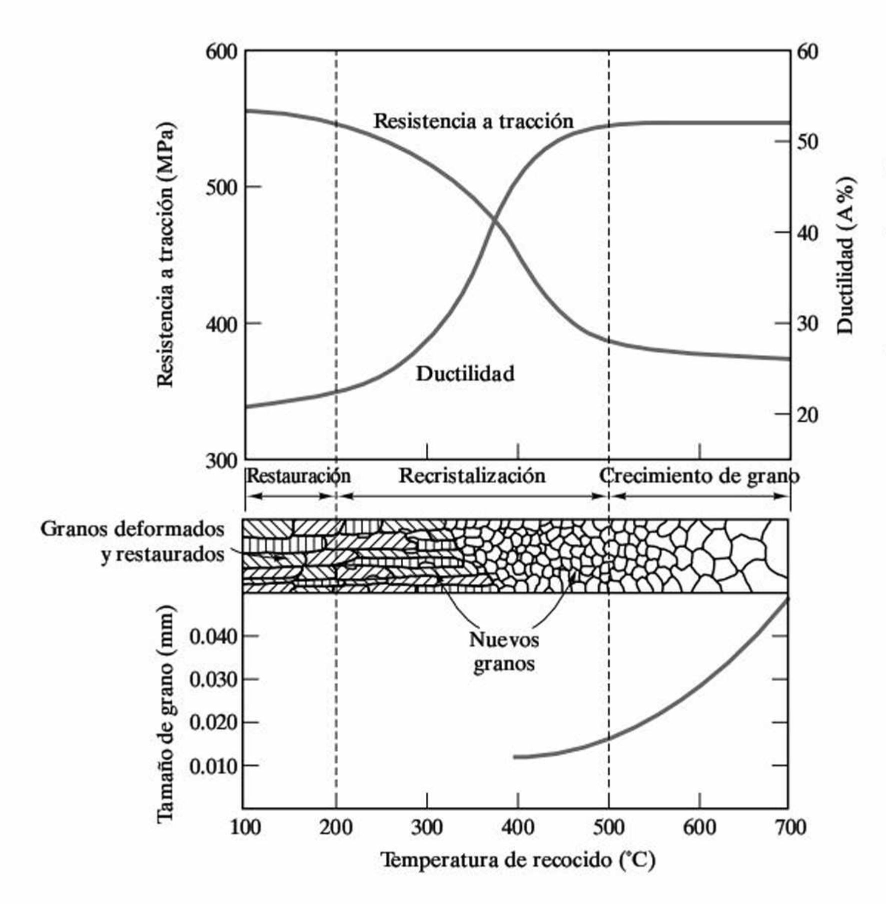


Figura 10.34. Esquema del efecto de la temperatura de recocido en la resistencia y en la ductilidad de un latón, que muestra el mayor ablandamiento de la aleación tiene lugar durante la etapa de recristalización. (De G. Sachs y K. R. Van Horn, *Practical Metallurgy: Applied Physical Metallurgy and the Industrial Processing of Ferrous and Nonferrous Metals and Alloys*, American Society for Metals, Cleveland, OH, 1940.)

SOLUCIÓN

La temperatura de fusión viene indicada por la Figura 10.31, siendo ∼290 °C. La temperatura de fusión correspondiente a esta composición se indica en el diagrama de fases Cu-Zn (Figura 9.29), siendo ∼920 °C (temperatura de sólidus). La relación entre la temperatura de recristalización y la temperatura de fusión es, entonces,

$$\frac{T_R}{T_m} = \frac{(290 + 273)\ \mathrm{K}}{(920 + 273)\ \mathrm{K}} = 0.47,$$

que se encuentra dentro del intervalo comprendido entre un tercio y un medio que indica la Figura 10.32.

PROBLEMA 10.9

Teniendo en cuenta el resultado del Ejemplo 10.9, represéntese gráficamente el intervalo de temperaturas que se estima para la recristalización de las aleaciones Cu-Zn en función de la composición dentro del intervalo completo que va desde el Cu puro hasta el Zn puro.

10.6. CINÉTICA DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE EN LOS NO METALES

Al igual que en el caso de los diagramas de fases del Capítulo 9, el análisis de la cinética de las transformaciones de fase se ha centrado en los materiales metálicos. Las velocidades a las que tienen lugar las transformaciones de fase en los sistemas no metálicos también son, sin lugar a dudas, importantes para el procesado de tales materiales. La cristalización de algunos polímeros de un único componente es un ejemplo modelo de la cinética de la nucleación y el crecimiento ilustrada en la Figura 10.5. La Figura 10.35 proporciona datos específicos para el caucho natural. El control cuidadoso de la velocidad de fusión y solidificación del silicio resulta crítico para el crecimiento y la subsiguiente purificación de grandes monocristales, que son la base de la industria de los semiconductores. Como en el caso de los diagramas de fases, los materiales cerámicos (mejor que los polímeros o los semiconductores) proporcionan la analogía más cercana al tratamiento de la cinética para los metales.

No existe un uso extendido de los diagramas TTT en los materiales no metálicos, pero se han creado algunos ejemplos, especialmente en sistemas donde las velocidades de transformación tienen un papel crítico durante el procesado. La Figura 10.36 muestra un ejemplo correspondiente a una composición de un vidrio sometido a un proceso de cristalización. Los materiales vitrocerámicos se hallan estrechamente relacionados con la cinética de nucleación y crecimiento. Tales materiales se obtienen en forma de vidrios y, posteriormente, se cristalizan cuidadosamente con el objeto de obtener un producto policristalino. El resultado puede ser un material cerámico relativamente fuerte conformado según morfologías complejas con un coste moderado. La Figura 10.37 muestra un esquema temperatura-tiempo típico para la obtención de una vitrocerámica. En el Capítulo 12 se estudian con cierto detalle estos interesantes materiales.

En la Figura 9.30 se presentó el diagrama de fases CaO-ZrO_2. Se mostró cómo la obtención de circona estabilizada era el producto de la adición de una cantidad suficiente de CaO (alrededor del 20 por ciento molar) al ZrO_2 para formar la solución sólida de circona con red cúbica. En la práctica, la circona parcialmente

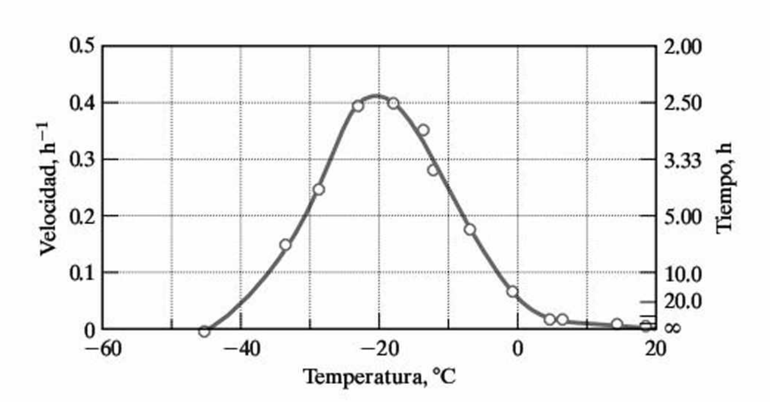
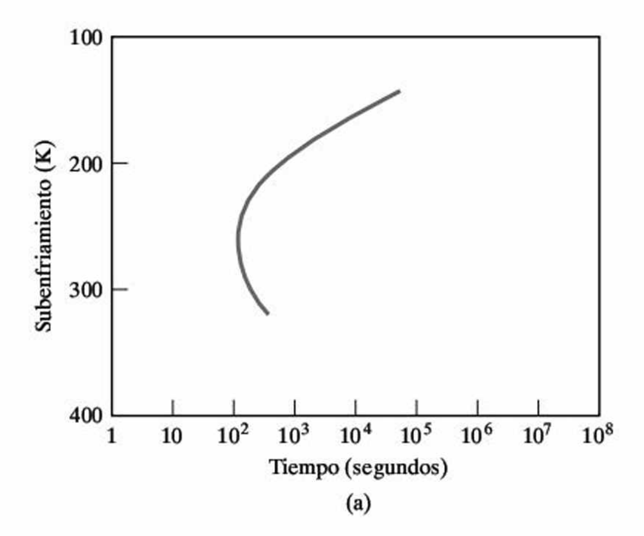


Figura 10.35. Velocidad de cristalización del caucho en función de la temperatura. (De L. A. Wood, en *Advances in Colloid Science*, Vol. 2, H. Mark y G. S. Whitby, Eds., Wiley Interscience, NY, 1946, pp. 57-95.)



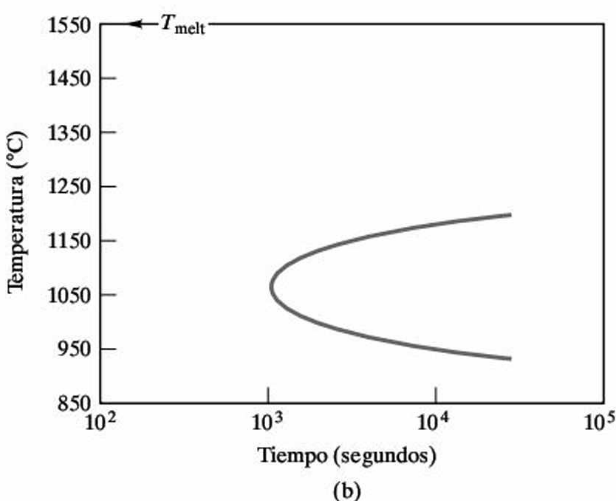


Figura 10.36. Diagrama TTT para (a) la cristalización fraccionada (10^{-4} por ciento en volumen) de un vidrio de composición $Na_2O \cdot 2SiO_2$ y (b) la cristalización fraccionada (10^{-1} por ciento en volumen) de un vidrio de composición $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. [Parte (a) de G. S. Meiling y D. R. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses 8*, 62 (1967), y parte (b) de H. Yinnon y D. R. Uhlmann, *Glass: Science and Technology*, Vol. 1, D. R. Uhlmann and N. J. Kreidl, Eds., Academic Press, NY, 1983, pp. 1-47.]

estabilizada (PSZ, *partially stabilized circona*) con una composición situada en la zona bifásica (circona monoclínica + circona cúbica) presenta unas propiedades mecánicas superiores a las del material totalmente estabilizado, especialmente la resistencia al choque térmico (*véase* la Sección 7.4). La microscopía electrónica ha revelado que durante el enfriamiento del material parcialmente estabilizado se forman algunos precipitados con red monoclínica dentro de la fase cúbica. Este aumento de la resistencia por precipitación es similar al endurecimiento por precipitación en los metales. La microscopía electrónica ha mostrado también que la transformación de fase tetragonal a fase monoclínica en la circona pura es una transformación martensítica (Figura 10.38).

El tema del crecimiento de grano ha desempeñado un papel especialmente importante en el desarrollo del procesado de los materiales cerámicos en décadas recientes. El primer ejemplo que se presentó en este libro en relación con una propiedad sensible a la microestructura fue la transparencia del cerámico Al_2O_3

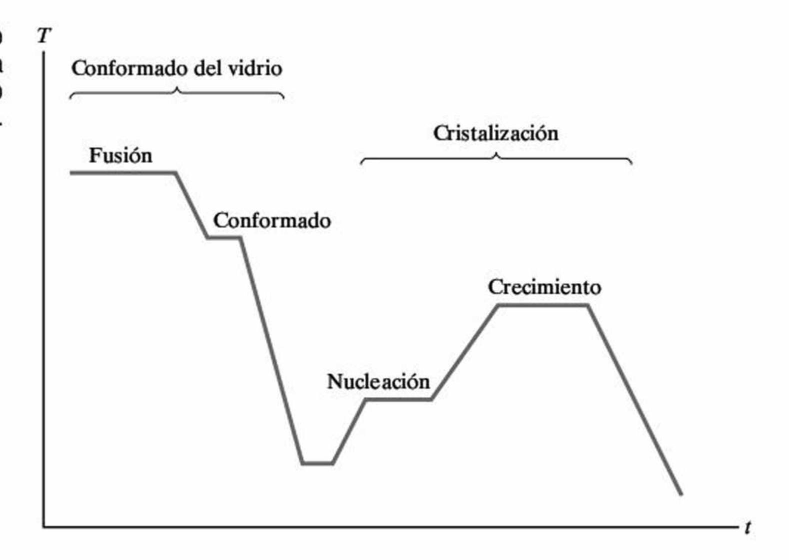


Figura 10.37. Perfil de temperatura típico para la obtención de una vitrocerámica mediante la nucleación y el crecimiento controlados de granos cristalinos.



Figura 10.38. Micrografía electrónica de transmisión de una circona monoclínica que muestra una microestructura característica de una transformación martensítica. Se observan también maclas, indicadas por la letra T. *Véase* la Figura 4.15 para un esquema a escala atómica de una macla y la Figura 10.13 para la microestructura del acero martensítico. (Cortesía de Arthur H. Heuer.)

policristalino (*véase* la Sección 1.4). El material puede ser casi transparente si se encuentra esencialmente libre de poros. Sin embargo, dicho material se obtiene mediante la densificación de polvo. La unión de las partículas de polvo tiene lugar gracias a la difusión en estado sólido. Durante el transcurso de la etapa de densificación, los poros existentes entre partículas adyacentes se reducen a ritmo constante. El proceso total se conoce como **sinterizado**, término que hace referencia a

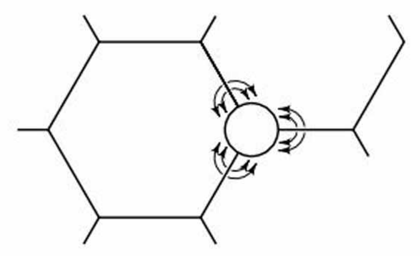


Figura 10.39. Esquema del mecanismo de sinterizado para la reducción de una masa compacta de polvo, que consiste en la difusión de átomos del material desde los bordes de grano hasta los poros, procediendo, por lo tanto, a su «rellenado». Cada grano de la microestructura era, en su origen, una partícula de polvo aislada en la masa compacta inicial.

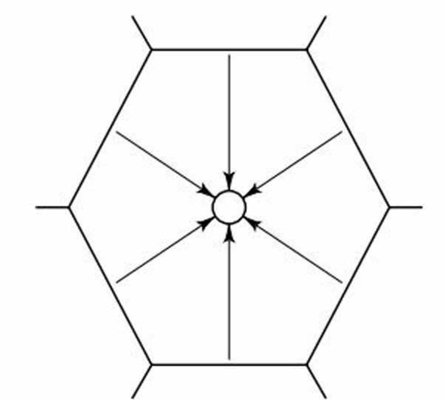


Figura 10.40. El crecimiento de grano dificulta la densificación de una masa compacta de polvo. El camino para la difusión desde el borde de grano hasta el poro (ahora aislado dentro de un grano de gran tamaño) es prohibitivamente largo.

cualquier proceso de obtención de una masa densa mediante calentamiento pero sin fusión. Este término (*sintering*, en inglés) poco usual proviene de la palabra griega *sintar*, que significa «escoria» o «ceniza». Comparte esta procedencia con el término más común *cinder* (ceniza). El mecanismo de reducción del tamaño de los poros es la difusión de átomos desde el borde de grano (entre partículas adyacentes) hacia el poro. En efecto, el poro se rellena por difusión del material (Figura 10.39). Desafortunadamente, es posible que comience el crecimiento del grano mucho antes de que se haya completado la reducción de los poros. El resultado es que algunos poros quedan atrapados en el interior de los granos. La trayectoria de la difusión desde el borde de grano al poro es demasiado grande para permitir una posterior eliminación del poro (Figura 10.40). La Figura 1.20a mostraba una microestructura correspondiente a este último caso. La solución a este problema consiste en añadir una pequeña cantidad de MgO (alrededor del 0.1 por ciento en peso), cuyo efecto es retardar severamente el crecimiento del grano, permitiendo que se complete el proceso de reducción de los poros. La Figura 1.20c mostraba la microestructura resultante. El mecanismo exacto que rige el retardo del crecimiento de grano parece estar asociado al efecto de los iones Mg^{2+} en el retardo de la movilidad de los bordes de grano mediante un mecanismo de anclaje por solución sólida. El resultado es una gran rama de la tecnología de materiales cerámicos que permite fabricar con fiabilidad materiales cerámicos policristalinos casi transparentes.

EJEMPLO 10.10

Calcúlese la máxima cantidad de fase monoclínica que cabría esperar encontrar en la microestructura de una circona parcialmente estabilizada con una composición total del 3.4 por ciento en peso de CaO.

SOLUCIÓN

Se trata de otro ejemplo de la importante relación existente entre los diagramas de fases y la cinética. Esta predicción se puede llevar a cabo calculando la concentra-

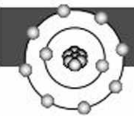
ción de equilibrio de la fase monoclínica a temperatura ambiente en el sistema $CaO\text{-}ZrO_2$ (Figura 9.30). Una composición del 3.4 por ciento en peso de CaO es, aproximadamente, de un 7 por ciento molar en CaO (como muestran las escalas de composición superior e inferior de la Figura 9.30). Extrapolando los límites de fase en la región bifásica, monoclínica + cúbica, hasta la temperatura ambiente, se obtiene una composición de la fase monoclínica de ∼2 por ciento molar de CaO y una composición de la fase cúbica de ∼15 por ciento molar de CaO. Empleando la Ecuación 9.9, se tiene

$$\% \text{ molar monoclínica} = \frac{x_{\text{cúbica}} - x}{x_{\text{cúbica}} - x_{\text{monoclínica}}} \times 100\% = \frac{15-7}{15-2} \times 100\% = 62\% \text{ molar.}$$

Nota. Estos cálculos se han realizado en porcentajes molares a consecuencia de la naturaleza del gráfico de la Figura 9.30. Resultaría sencillo convertir los resultados a porcentaje en peso.

PROBLEMA 10.10

Conviértase el 62 por ciento molar del Ejemplo 10.10 en porcentaje en peso.



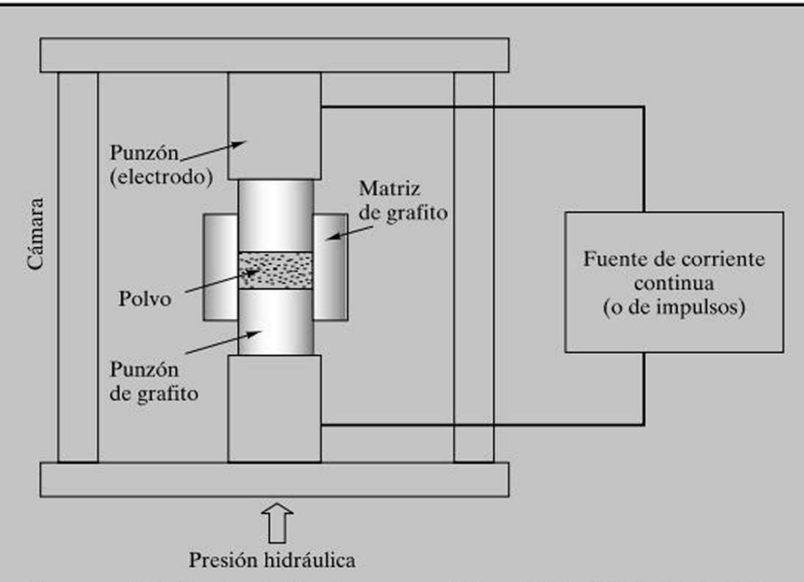
EL MUNDO MATERIAL

Sinterizado de plasma por chispa (*spark plasma sintering, SPS*)

En este capítulo se ha introducido el *sinterizado*, una técnica de procesado importante para materiales con una temperatura de fusión relativamente alta. El sinterizado implica la densificación de un polvo por la unión de las partículas individuales mediante difusión en estado sólido. Esta densificación puede realizarse a temperaturas significativamente inferiores a las requeridas en el proceso de moldeo, en el que se solidifica un fundido. En esta introducción, sin embargo, también se indicó un aspecto interesante relacionado con la cinética. Las temperaturas suficientemente altas que permiten a las partículas unirse por difusión en estado sólido, también posibilitan el crecimiento de grano (ilustrado en la Figura 10.40).

El **sinterizado de plasma por chispa** (SPS) supone un avance creativo que permite minimizar el «efecto de la cinética» del crecimiento de grano. La clave del SPS es que la muestra se calienta por aplicación directa de una corriente eléctrica externa. (Por el contrario, el sinterizado convencional supone calentar la muestra en una cámara en la que una serie de bobinas, que rodean a la pieza, son calentadas por una corriente eléctrica.) En el caso de muestras no conductoras, el calentamiento se realiza por transferencia de calor desde una matriz y un punzón calentados mediante resistencias.

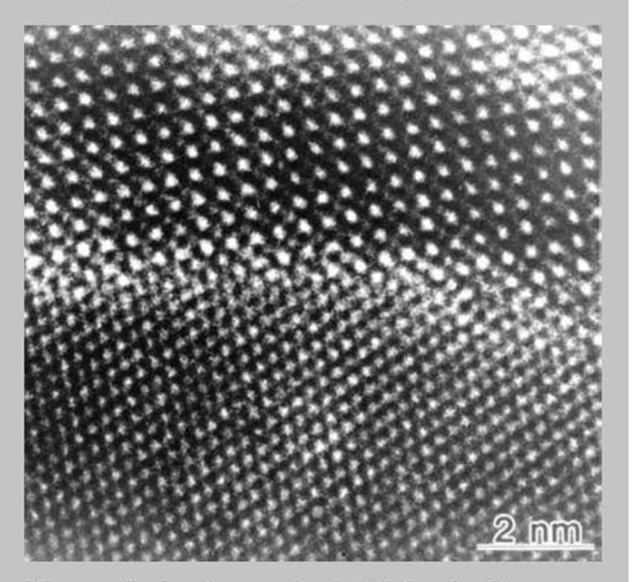
El equipo para el sinterizado consiste en un dispositivo mecánico (que incluye una matriz y un punzón) para aplicar presión al polvo, y una serie de componentes eléctricos, que van aplicando corriente continua en pulsos o de forma estacionaria. Un pulso de descarga típico se obtiene aplicando un voltaje bajo (≈30 V) y una corriente de elevada intensidad (≈1000 A). La duración del pulso puede variar entre 1 y 300 ms. Estos pulsos cortos pueden aplicarse durante el proceso de sinterizado o antes de la aplicación de la corriente continua estacionaria.



Esquema del sinterizado de plasma por chispa (SPS). (Cortesía de J. R. Groza, University of California, Davis.)

La gran ventaja del SPS es que el proceso de sinterizado puede llevarse a cabo a temperaturas sustancialmente inferiores en tiempos muy reducidos. Por ejemplo, el nitruro de aluminio (AlN) cerámico totalmente densificado puede obtenerse por SPS en 5 minutos a 2000 K, mientras el sinterizado convencional a 2220 K requiere 30 horas para alcanzar una densificación del 95 por ciento. El hecho de minimizar el crecimiento de grano, junto con los reducidos tiempos y temperaturas de sinterizado, hacen del SPS una técnica importante para producir estructuras en el rango nanométrico. Estas *nanoestructuras* pueden aprovechar los beneficios de la nanotecnología (que se introdujo en el Capítulo 4).

Finalmente, habría que destacar que el SPS es un ejemplo de tecnología a la cabeza de la ciencia. El SPS aprovecha la descarga eléctrica entre las partículas de polvo sobre las que se aplica la presión. Se han desarrollado con éxito técnicas de sinterizado mediante prueba y error, pero el mecanismo preciso de la descarga eléctrica aún no se conoce completamente. No obstante, se ha producido de esta manera una amplia variedad de materiales, la mayoría cerámicos (por ejemplo, Al_2O_3, AlN, Si_3N_4, TiN, TiO_2 y Al_2TiO_5).



Micrografía de microscopio electrónico de alta resolución, que muestra la elevada calidad del borde de grano en el AlN totalmente densificado obtenido por SPS. El orden cristalino de cada grano se extiende completamente hasta el borde de grano. (Cortesía de J. R. Groza, University of California, Davis.)

RESUMEN

En el Capítulo 9 se presentaron los diagramas de fases a modo de mapas bidimensionales de temperatura y composición (a una presión constante de 1 atm). En este capítulo se ha añadido el tiempo como una tercera dimensión con el objeto de controlar la cinética de la evolución microestructural. Las transformaciones de fase dependientes del tiempo comienzan con la nucleación de la nueva fase y continúan con su subsiguiente crecimiento. La velocidad total de transformación alcanza un máximo a una temperatura que se encuentra por debajo de la temperatura de transformación en equilibrio como consecuencia de la competición entre el grado de inestabilidad (que aumenta al disminuir la temperatura) y la difusividad atómica (que disminuye al disminuir la temperatura). La representación del porcentaje de transformación en un gráfico de temperatura frente a tiempo se conoce con el nombre de diagrama TTT. Se da un primer ejemplo de diagrama TTT para un acero con composición eutectoide (Fe con un 0.77 por ciento en peso de C). La perlita y la bainita se obtienen en el enfriamiento de la austenita y son el producto de transformaciones gobernadas por la difusión. Si se enfría la austenita mediante un temple suficientemente rápido, tiene lugar una transformación sin difusión o martensítica. El producto es una solución sólida de C en Fe sobresaturada y metaestable conocida con el nombre de martensita. El control cuidadoso de las transformaciones con y sin difusión constituye la base del tratamiento térmico del acero. Por ejemplo, el revenido conlleva un proceso de temple que da lugar a una transformación martensítica sin difusión, seguido de un calentamiento para producir una transformación con difusión de la martensita en las fases de equilibrio Fe-α y Fe_3C. Esta martensita revenida es distinta tanto de la perlita como de la bainita. El martempering es un tratamiento térmico ligeramente distinto en el cual el acero es templado hasta una temperatura justo por encima de la correspondiente al inicio de la transformación martensítica y, posteriormente, es enfriado lentamente a través del intervalo de temperaturas correspondiente a la formación de la martensita. Este tratamiento reduce las tensiones generadas por el temple durante la transformación martensítica. El calentamiento posterior para la obtención de martensita revenida es el mismo que el correspondiente al revenido. Un tercer tipo de tratamiento térmico es el austempering. De nuevo, se detiene el temple cerca del intervalo de formación de martensita, pero, en este caso, se mantiene la temperatura durante el tiempo necesario para la formación de la bainita. Con esto, la etapa de calentamiento posterior se hace innecesaria.

La capacidad del acero de ser endurecido mediante el temple se denomina templabilidad. Esta propiedad se evalúa de manera sencilla mediante el ensayo Jominy de templabilidad. Las aleaciones con alto contenido en aluminio del sistema Al-Cu son excelentes ejemplos del proceso de endurecimiento por precipitación. Si se enfría la aleación cuidadosamente desde una región de una única fase hasta una región bifásica del diagrama de fases, es posible obtener una fina dispersión de precipitados de la segunda fase que actúan como barreras para las dislocaciones y constituyen el origen del endurecimiento (y del aumento de la resistencia). El recocido es un tratamiento térmico que reduce la dureza de aleaciones con acritud. Una forma sutil de recocido es la restauración, en la cual tiene lugar una ligera

reducción de la dureza como consecuencia del efecto de la movilidad atómica en los defectos estructurales. Es necesario que la temperatura sea elevada para permitir la movilidad de los átomos. A temperaturas ligeramente más altas, tiene lugar una reducción más drástica de la dureza debido a la recristalización. La totalidad de la microestructura con acritud se transforma en un conjunto de pequeños granos libres de tensiones. A mayores tiempos, tiene lugar el crecimiento de grano en la nueva microestructura.

El tiempo también desempeña un importante papel en la evolución de la microestructura de los materiales no metálicos. Se dan ejemplos para polímeros y cerámicos. La obtención de vitrocerámicas constituye un ejemplo clásico de la teoría de la nucleación y el crecimiento aplicada a la cristalización del vidrio. Los materiales cerámicos estructurales de circona presentan microestructuras que son el producto tanto de transformaciones gobernadas por la difusión como de transformaciones sin difusión. La obtención de materiales cerámicos policristalinos transparentes es resultado del control del crecimiento de grano en la densificación de polvos mediante compresión (sinterizado).

TÉRMINOS CLAVE

acritud
austempering
austenita
bainita
cinética
crecimiento de grano
diagrama de transformación en enfriamiento continuo
diagrama de transformaciones isotérmicas
diagrama TTT
dureza
endurecimiento por precipitación
ensayo Jominy de templabilidad
entrecara coherente
maduración
martempering
martensita
martensita revenida
metaestable
nucleación heterogénea
nucleación homogénea
perlita
recocido
recristalización
restauración
revenido
sinterizado
sinterizado de plasma por chispa
sobremaduración
temperatura de recristalización
templabilidad
transformación con difusión
transformación martensítica
transformación sin difusión
tratamiento de solución
tratamiento térmico
zona de Guinier-Preston

REFERENCIAS

ASM Handbook, Vol. 4: *Heat Treating*, ASM International, Materials Park, Ohio, 1991.

Chiang, Y., D. P. Birnie III y **W. D. Kingery,** *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1997.

PROBLEMAS

Sección 10.1 • El tiempo: la tercera dimensión

10.1. En una determinada aleación de aluminio, la energía de activación para el crecimiento cristalino es de 120 kJ/mol. ¿En qué factor cambiaría la velocidad de crecimiento cristalino al hacer caer la temperatura desde 500 °C hasta la temperatura ambiente (25 °C)?

10.2. Repítase el Problema 10.1 para una aleación de cobre cuya energía de activación para el crecimiento cristalino es de 195 kJ/mol.

10.3. Aunque la Sección 10.1 se centra en la nucleación y crecimiento de cristales a partir de un líquido, son aplicables leyes de cinética similares a las transformaciones

en estado sólido. Por ejemplo, la Ecuación 10.1 puede emplearse para describir la velocidad correspondiente a la precipitación de la fase β durante el enfriamiento de la fase α sobresaturada en una aleación con un 10 por ciento en peso de Sn y un 90 por ciento en peso de Pb. Dadas unas velocidades de precipitación de $3.77 \times 10^3\ s^{-1}$ y $1.40 \times 10^3\ s^{-1}$ a 20 °C y 0 °C, respectivamente, calcúlese la energía de activación correspondiente a dicho proceso.

10.4. Utilícese el resultado del Problema 10.3 para calcular la velocidad de precipitación a temperatura ambiente, 25 °C.

10.5. En relación con la Figura 10.3, dedúzcase una expresión para r_c en función de σ, la energía superficial por unidad de área del núcleo, y de ΔG_v, la reducción de energía volumétrica por unidad de volumen. Recuérdese que el área de una esfera es $4\pi r^2$, y su volumen es $\left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3$.

• 10.6. El trabajo W correspondiente a la formación de un núcleo estable es el valor máximo de la variación de energía neta (que ocurre para r_c) en la Figura 10.3. Dedúzcase una expresión para W en términos de σ y ΔG_v (definido en el Problema 10.5).

• 10.7. Una expresión teórica para la velocidad de crecimiento de la perlita a partir de la austenita es:

$$\dot{R} = Ce^{-Q/RT}(T_E - T)^2,$$

donde C es una constante, Q es la energía de activación para la difusión del carbono en la austenita, R la constante de los gases y T una temperatura absoluta inferior a la temperatura de transformación en el equilibrio, T_E. Dedúzcase una expresión para la temperatura T_M correspondiente a la máxima velocidad de crecimiento, esto es, la «nariz» de la curva de transformación.

10.8. Utilícese el resultado del Problema 10.7 para calcular T_M (en °C). (Recuérdese que la energía de activación se da en el Capítulo 5 y la temperatura de transformación se da en el Capítulo 9.)

Sección 10.2 • El diagrama TTT

10.9. **(a)** Un acero 1050 (hierro con un 0.5 por ciento en peso de C) se templa rápidamente hasta 330 °C, se mantiene a dicha temperatura durante 10 minutos y después se enfría hasta temperatura ambiente. ¿Cuál es la microestructura resultante? **(b)** ¿Qué nombre recibe este tratamiento térmico?

10.10. **(a)** Un acero eutectoide (i) se templa instantáneamente hasta 500 °C, (ii) se mantiene durante 5 segundos, (iii) se templa instantáneamente hasta la temperatura ambiente, (iv) se calienta a 300 °C durante 1 hora, y (v) se enfría hasta temperatura ambiente. ¿Cuál es la microestructura final? **(b)** Un acero al carbono con un 1.13 por ciento en peso de C recibe exactamente el mismo tratamiento que se describe en el apartado (a). ¿Cuál es la microestructura resultante en este caso?

10.11. **(a)** Un acero al carbono con un 1.13 por ciento en peso de C se somete al siguiente tratamiento térmico: (i) temple instantáneo hasta 200 °C, (ii) permanencia a dicha temperatura durante 1 día, y (iii) enfriamiento lento hasta temperatura ambiente. ¿Cuál es la microestructura que resulta? **(b)** ¿Qué microestructura se obtendría al dar exactamente el mismo tratamiento a un acero al carbono con un 0.5 por ciento en peso de C?

10.12. Tres aceros eutectoides distintos reciben el siguiente tratamiento térmico: **(a)** temple instantáneo hasta 600 °C, permanencia durante 2 minutos y posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente; **(b)** temple instantáneo hasta 400 °C, permanencia durante 2 minutos y posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente; y **(c)** temple instantáneo hasta 100 °C, permanencia durante 2 minutos y posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente. Ordénense estos tratamientos térmicos según valores decrecientes de dureza del producto final. Explíquese brevemente la respuesta.

10.13. **(a)** Se enfría un acero eutectoide a velocidad uniforme desde 727 hasta 200 °C en 1 día exactamente. Superpóngase esta curva de enfriamiento en el diagrama TTT de la Figura 10.11. **(b)** A partir del resultado de la representación gráfica del apartado (a), determínese a qué temperatura se observará por primera vez una transformación de fase. **(c)** ¿Cuál será la primera fase que se forme? (Téngase la naturaleza aproximada de un diagrama isotermo para representar un proceso de enfriamiento continuo.)

10.14. Repítase el Problema 10.13 para un enfriamiento con velocidad uniforme en exactamente 1 minuto.

10.15. Repítase el Problema 10.13 para un enfriamiento con velocidad uniforme en exactamente 1 segundo.

10.16. **(a)** Empleando las Figuras 10.11, 10.15 y 10.16 para la obtención de datos, represéntese gráficamente el valor de M_s, temperatura de comienzo de la transformación martensítica, en función del contenido de carbono. **(b)** Repítase el apartado (a) para M_{50}, temperatura a la cual la transformación martensítica se ha completado en

un 50 por ciento. **(c)** Repítase el apartado (a) para M_{90}, temperatura a la cual la transformación martensítica se ha completado en un 90 por ciento.

10.17. Empleando como referencia los datos proporcionados por las Figuras 10.11, 10.15 y 10.16, esquematícese, de la forma más específica posible, un diagrama TTT para un acero hipoeutectoide con un 0.6 por ciento en peso de C. (Téngase en cuenta el Problema 10.16 aplicado a una composición específica).

10.18. Repítase el Problema 10.17 para una acero hipereutectoide con un 0.9 por ciento en peso de C.

10.19. ¿Cuál es la microestructura final de un acero hipoeutectoide con un 0.6 por ciento en peso de C al que se le da el siguiente tratamiento: (i) temple instantáneo hasta 500 °C, (ii) permanencia a dicha temperatura durante 10 segundos, y (iii) temple instantáneo hasta temperatura ambiente? (Téngase en cuenta el diagrama TTT desarrollado en el Problema 10.17.)

10.20. Repítase el Problema 10.19 para un acero hipereutectoide con un 0.9 por ciento en peso de C. (Téngase en cuenta el diagrama TTT desarrollado en el Problema 10.18.)

10.21. Cabe destacar el hecho de que, en los diagramas TTT tales como el de la Figura 10.7, la curva correspondiente al 50 por ciento de la transformación (línea de trazo discontinuo) se encuentra, aproximadamente, a mitad de camino entre la curva de inicio de la transformación (1 por ciento) y la curva de transformación completa (99 por ciento). También es importante destacar que el desarrollo de la transformación no es de naturaleza lineal sino sigmoidal (en forma de S). Por ejemplo, tras una observación meticulosa de la Figura 10.7 a 500 °C se obtiene que el 1 por ciento, 50 por ciento y 99 por ciento de la transformación tienen lugar a 0.9 s, 3.0 s y 9.0 s, respectivamente. Sin embargo, los datos correspondientes a puntos intermedios de la transformación son:

% transformación	***t*(*s*)**
20	2.3
40	2.9
60	3.2
80	3.8

Represéntese gráficamente el porcentaje de transformación a 500 °C frente a log (t) para ilustrar la naturaleza sigmoidal de la transformación.

10.22. **(a)** Empleando el resultado del Problema 10.21, determínese el valor de t para un 25 por ciento y un 75 por ciento de transformación. **(b)** Superpóngase el resultado del apartado (a) al esquema de la Figura 10.7 con el fin de ilustrar que las líneas del 25 por ciento y del 75 por ciento de transformación están mucho más cerca de la línea del 50 por ciento que de las del 1 por ciento o del 99 por ciento de transformación, en cada caso.

Sección 10.3 • Templabilidad

10.23. **(a)** Especifíquese la velocidad de temple necesaria para asegurar una dureza de al menos 40 Rockwell C en un acero 4140. **(b)** Especifíquese la velocidad de temple necesaria para asegurar una dureza de no más de 40 Rockwell C en la misma aleación.

10.24. La superficie de una pieza forjada de un acero 4340 se somete inesperadamente a una velocidad de temple de 100 °C/s (a 700 °C). La dureza de esta pieza debe estar comprendida entre 46 y 48 Rockwell C. ¿Se encuentra la pieza en cuestión dentro de las especificaciones? Explíquese brevemente la respuesta.

10.25. El eje de un volante de motor es de un acero 8640. La dureza de la superficie es de 35 Rockwell C. ¿En qué porcentaje debería modificarse la velocidad de enfriamiento en el punto en cuestión para que la dureza aumentara hasta un valor más deseable de 45 Rockwell C?

10.26. Repítase el Problema 10.25 suponiendo que el eje es de un acero 9840.

10.27. El temple de una barra de acero 4140 a 700 °C en agua con agitación genera en la superficie de la misma una velocidad de temple instantánea de 100 °C/s. Empléense los datos del ensayo Jominy de templabilidad para predecir la dureza superficial que resulta de este temple. (*Nota*: El temple descrito no se lleva a cabo según la configuración del ensayo Jominy. Sin embargo, los datos de dicho ensayo proporcionan información general acerca de la dureza en función de la velocidad de temple.)

10.28. Repítase el Problema 10.27 para un baño de aceite con agitación que genera una velocidad de temple en la superficie de 20 °C/s.

10.29. Una barra de acero templada en un líquido con agitación se enfriará mucho más lentamente en el centro que en la superficie en contacto con el líquido. Los siguientes datos representan la velocidad inicial de temple

en distintos puntos a lo largo del diámetro de una barra de acero 4140 (inicialmente a 700°):

Posición	Velocidad de temple (°C/s)
Centro	35
15 mm desde el centro	55
30 mm desde el centro (en la superficie)	200

(a) Realícese una representación gráfica del perfil de velocidad de temple a lo largo del diámetro de la barra. (Supóngase que el perfil es simétrico.) **(b)** Empléense los datos del ensayo Jominy de templabilidad para representar gráficamente el perfil de dureza que resulta a lo largo del diámetro de la barra. (*Nota*: Las velocidades de temple contempladas no se corresponden con la configuración del ensayo Jominy. Sin embargo, los datos de dicho ensayo proporcionan información general acerca de la dureza en función de la velocidad de temple).

10.30. Repítase el Problema 10.29 para una barra de acero 5140 con el mismo perfil de velocidades de temple.

10.31. En el tratamiento térmico de una pieza de morfología compleja hecha de acero 5140, un temple final en aceite con agitación conduce a la obtención de una dureza de 30 Rockwell C a 3 mm por debajo de la superficie. Este resultado no es aceptable, ya que las especificaciones de diseño requieren una dureza de 45 Rockwell C en dicho punto. Selecciónese una nueva aleación que proporcione la dureza requerida suponiendo que el tratamiento térmico debe seguir siendo el mismo.

10.32. En general, la templabilidad disminuye al hacerlo la adición de aleantes. Ilústrese este hecho superponiendo los siguientes datos correspondientes a un acero al carbono 1040 en el gráfico correspondiente a otros aceros xx40 de la Figura 10.24:

Distancia desde el extremo templado (mm)	Dureza en Rockwell C
3	44
6	27
9.5	22
12.5	18
15.8	16
19	13
22	12
25.4	11

Sección 10.4 • Endurecimiento por precipitación

10.33. **(a)** Calcúlese la máxima cantidad de precipitados de segunda fase en una aleación con un 90 por ciento en peso de Al y un 10 por ciento en peso de Mg a 100 °C. **(b)** ¿Cuál es el precipitado en este caso?

10.34. Repítase el Problema 10.33 para la fase γ estequiométrica, $Al_{12}Mg_{17}$.

10.35. Especifíquese una temperatura de maduración para una aleación 95 Al-5 Cu para obtener como máximo un 5 por ciento en peso de fase θ precipitada.

10.36. Especifíquese una temperatura de maduración para una aleación 95 Al-5 Mg para obtener como máximo un 5 por ciento en peso de fase β precipitada.

10.37. Como la precipitación de una segunda fase es un proceso térmicamente activado, se puede emplear una expresión de Arrhenius en la estimación del tiempo necesario para alcanzar la máxima dureza (*véase* la Figura 10.27b). En primera aproximación, se puede considerar t_{max}^{-1} como una «velocidad», donde t_{max} es el tiempo necesario para alcanzar la máxima dureza. Para una aleación de aluminio dada, t_{max} es 40 horas a 150 °C y sólo 4 horas a 190 °C. Empléese la Ecuación 5.1 para calcular la energía de activación correspondiente a este proceso de precipitación.

10.38. Estímese el tiempo necesario para alcanzar el máximo valor de dureza, t_{max}, a 250 °C en el caso de la aleación de aluminio del Problema 10.37.

Sección 10.5 • Recocido

10.39. Se tiene una aleación Ni-Cu 90:10 con elevada acritud que debe ser empleada en un diseño estructural que, de forma ocasional, estará sometido a temperaturas de 200 °C durante periodos de una duración máxima de 2 horas. ¿Cabe esperar que se presenten los efectos del proceso de recocido?

10.40. Repítase el Problema 10.39 para una aleación Cu-Ni 90:10.

10.41. Una barra de acero de 12.5 mm de diámetro es estirada a través de una hilera de 10 mm de diámetro. ¿Cuál es el porcentaje de acritud que resulta de este proceso?

10.42. Una chapa de aleación de cobre en estado de recocido se deforma en frío mediante laminado. La Figu-

ra 3.39 representa esquemáticamente el difractograma de rayos X correspondiente a la chapa recocida original con estructura cristalina fcc. Sabiendo que la operación de laminado tiende a orientar los planos (220) preferentemente paralelos a la superficie de la chapa, realícese un esquema del difractograma de rayos X que cabría esperar en el caso de la chapa laminada. (Para localizar las posiciones 2θ correspondientes a la aleación supóngase que es cobre puro y ténganse en cuenta los cálculos del Problema 3.83.)

10.43. La recristalización es un proceso térmicamente activado y, como tal, puede ser caracterizado por la expresión de Arrhenius (Ecuación 5.1). En primera aproximación, se puede considerar ${t_R}^{-1}$ como una «velocidad», donde t_R es el tiempo necesario para la recristalización completa de la microestructura. Para una aleación de aluminio con un 75 por ciento de acritud, t_R es 100 horas a 256 °C y sólo 10 horas a 283 °C. Calcúlese la energía de activación correspondiente a este proceso de recristalización. (Téngase en cuenta el Problema 10.37 en el que se aplicaba un método similar para el proceso de endurecimiento por precipitación.)

10.44. Calcúlese la temperatura a la cual tendría lugar la recristalización completa de la aleación de aluminio del Problema 10.43 en un tiempo de una hora.

Sección 10.6 • Cinética de las transformaciones de fase en los no metales

10.45. El sinterizado de polvos de material cerámico es un proceso térmicamente activado que comparte con los procesos de difusión y recristalización la regla empírica de la temperatura. Estímese una temperatura mínima de sinterizado para obtener **(a)** Al_2O_3 puro, **(b)** mullita pura y **(c)** espinela pura. (*Véanse* las Figuras 9.23 y 9.26.)

10.46. Las Figuras 9.10, 9.23, 9.26 y 9.30 presentaban cuatro diagramas de fases de materiales cerámicos. ¿En cuál de dichos sistemas cabría considerar el endurecimiento por precipitación como posible tratamiento térmico? Explíquese brevemente la respuesta.

10.47. La velocidad de sinterizado del $BaTiO_3$ aumenta en un factor de 10 entre 750 °C y 794 °C. Calcúlese la energía de activación correspondiente al sinterizado del $BaTiO_3$.

10.48. Partiendo de los datos proporcionados por el Problema 10.47, predígase la temperatura a la cual la velocidad inicial de sinterizado del $BaTiO_3$ se incrementaría **(a)** en un factor de 50 y **(b)** en un factor de 100 con respecto a la correspondiente a 750 °C.

10.49. A temperatura ambiente, la absorción de humedad por parte de unas piezas de nylon, un polímero de uso común en ingeniería, es un proceso lento. Dicho proceso de absorción lleva asociados un aumento de las dimensiones de las piezas y una disminución de su resistencia. Con el fin de estabilizar sus dimensiones, los productos de nylon son sometidos, en ocasiones, a un tratamiento preliminar de «acondicionamiento de humedad» mediante inmersión en agua caliente o en agua en ebullición. A 60 °C, el tiempo necesario para acondicionar una pieza de nylon de 5 mm de espesor con un 25 por ciento de humedad es de 20 horas. A 77 °C, el tiempo necesario para una pieza del mismo tamaño es de 7 horas. Como el acondicionamiento es un proceso gobernado por la difusión, el tiempo correspondiente a otras temperaturas se puede calcular a partir de la expresión de Arrhenius (Ecuación 5.1). Calcúlese la energía de activación correspondiente a este proceso de acondicionamiento de humedad. (Téngase en cuenta el método empleado en ejemplos de cinética similares en los Problemas 10.37 y 10.43.)

10.50. Estímese el tiempo de acondicionamiento en agua en ebullición (100 °C) para la pieza de nylon estudiada en el Problema 10.49.

PARTE II

LOS MATERIALES ESTRUCTURALES

Capítulo 11. Metales
Capítulo 12. Cerámicos y vidrios
Capítulo 13. Polímeros
Capítulo 14. Materiales compuestos



Capítulo 11

Metales

11.1. Aleaciones férreas
Aceros al carbono y de baja aleación
Aceros de alta aleación
Fundiciones
Aleaciones férreas de solidificación rápida
11.2. Aleaciones no férreas
Cobre y aleaciones de cobre
Níquel y aleaciones base níquel
Aleaciones de cinc, plomo y estaño
Metales refractarios
Otros metales
11.3. Aleaciones ligeras
Aluminio y aleaciones de aluminio
Magnesio y aleaciones de magnesio
Titanio y aleaciones de titanio
Berilio
11.4. Materiales compuestos de matriz metálica
11.5. Procesado de materiales metálicos

Los materiales metálicos constituyen los materiales fundamentales para ingeniería, o al menos así ha sido tradicionalmente. La extensión en el empleo estructural del acero principalmente, o del aluminio en determinadas industrias, hace imprescindible el estudio de este tipo de materiales. En este capítulo se analizará con mayor detalle una gran variedad de metales empleados en aplicaciones de ingeniería. Se comenzará por los ejemplos dominantes: las aleaciones base hierro o **aleaciones férreas**. En este grupo se hallan los aceros al carbono, los aceros de baja aleación, los aceros de alta aleación y las fundiciones. Con el término **aleaciones no férreas** se hace referencia al resto de los metales que no contienen hierro como constituyente mayoritario, pero que tampoco pueden considerarse como **aleaciones ligeras**, destacables por sus elevadas propiedades específicas. Entre las aleaciones no férreas se estudiarán el cobre, níquel, cinc, plomo, estaño, metales refractarios y metales preciosos. Las aleaciones ligeras se centran en las aleaciones base aluminio, magnesio, titanio y berilio. Finalmente, se examinan las últimas tendencias en relación con los materiales compuestos de matriz metálica.

El estudio de los metales que se realiza en este capítulo está basado en parte en conceptos presentados a lo largo de la Parte I. En el Capítulo 3 se introdujeron las principales estructuras cristalinas metálicas. Los defectos cristalinos existentes en estas estructuras (Capítulo 4) constituían la base para la comprensión del transporte difusional (Capítulo 5) y del comportamiento mecánico (Capítulo 6). En el Capítulo 7 se hizo hincapié en el comportamiento térmico y el Capítulo 8 se centró en el análisis de las causas de fallo de las aleaciones metálicas. En los Capítulos 9 y 10 ya se presentó una valoración de la versatilidad de los materiales metálicos. En el Capítulo 9 se estudió la evolución de la microestructura en relación con los diagramas de fases. En el Capítulo 10 se analizó el tratamiento térmico a partir de la cinética y las reacciones en estado sólido.

Finalmente, es preciso detenerse a comprender cómo se proporciona a un material metálico la forma apropiada para su aplicación en ingeniería. El tema del *procesado* sería objeto de cursos más especializados, pero incluso un curso elemental de materiales necesita una breve descripción de cómo se fabrican estos materiales. El estudio cumple dos objetivos. Primero, permite una compresión más completa de la naturaleza de cada material. Segundo, y más importante, proporciona una estimación de los efectos de la historia del procesado en las propiedades.

11.1. ALEACIONES FÉRREAS

Las aleaciones férreas constituyen más del 90 por ciento en peso de los materiales metálicos empleados por el hombre. Esta inmensa familia de materiales de ingeniería posee un amplio rango de microestructuras y propiedades asociadas. La mayoría de los diseños de ingeniería que requieren soportar cargas estructurales o transmisión de potencia implican el uso de aleaciones férreas. En la práctica, dichas aleaciones se dividen en dos grandes categorías dependiendo de la cantidad de carbono presente en la composición de la aleación. Los **aceros** generalmente

tienen un contenido en carbono comprendido entre el 0.05 por ciento y el 2.0 por ciento en peso. Las **fundiciones** normalmente contienen entre un 2.0 por ciento y un 4.5 por ciento en peso de carbono. Dentro de los aceros debe distinguirse el empleo o no de una cantidad significativa de elementos de aleación diferentes del carbono. De forma arbitraria, se emplea una concentración de un 5 por ciento en peso del total de elementos aleantes distintos del carbono como límite entre los **aceros de baja aleación** y los **aceros de alta aleación**. Los elementos de aleación deben seleccionarse cuidadosamente porque suponen un importante aumento del coste del material. Su uso queda justificado solamente por mejoras esenciales en ciertas propiedades, tales como una mayor resistencia o un mejor comportamiento frente a la corrosión.

ACEROS AL CARBONO Y DE BAJA ALEACIÓN

Los aceros al carbono son aleaciones hierro-carbono con un porcentaje en peso de carbono desde un 0.003 a un 1.2 por ciento, e incorporan manganeso (de un 0.25 a un 1 por ciento). En las Figuras 9.19 y 9.20 ya se presentaron los diagramas Fe-C y Fe-Fe_3C que rigen el comportamiento de estos materiales en condiciones próximas al equilibrio. Los aceros al carbono pueden alcanzar resistencias de 690 MPa, pero con una elevada pérdida de ductilidad y tenacidad; además, tienen poca resistencia a la corrosión y la oxidación y muy poca templabilidad. Por otra parte, se llaman *aceros aleados* aquellos que además contienen elementos como Ni, Cr, Mo, V, Si, Cu, Al, W, Ti. Co, Zr, Pb, B y otros, añadidos expresamente al acero para mejorar sus propiedades. Si el contenido global en estos elementos es inferior al 5 por ciento en peso, se habla de aceros de baja aleación. La mayoría de las aleaciones férreas son aceros al carbono y aceros de baja aleación, consecuencia de su moderado precio debido a la ausencia de grandes cantidades de elementos aleantes y que poseen, además, suficiente ductilidad para ser conformados con facilidad, obteniéndose productos resistentes y duraderos. Las aplicaciones van desde los cojinetes de bolas hasta la carrocería de los automóviles, pasando naturalmente por el mundo de la construcción. En la Tabla 11.1 se proporciona un sistema de designación[1] de estas aleaciones. Se trata del sistema AISI (Instituto Americano del Hierro y el Acero, en inglés, *American Iron and Steel Institute*)—SAE (Sociedad de Ingenieros de Automoción, en inglés, *Society of Automotive Engineers*), en el que las dos primeras cifras indican el tipo de elementos aleantes del acero y las dos o tres últimas cifras se corresponden con el contenido medio en carbono (en porcentaje en peso, multiplicado por cien). Por ejemplo, un acero al carbono con

[1] Las designaciones de las aleaciones resultan convenientes, pero son catalogaciones arbitrarias normalizadas, en general, por organizaciones profesionales tales como AISI y SAE. Estas designaciones tradicionales tienden a ser tan variadas como las propias aleaciones. Existe un creciente esfuerzo para emplear un sistema de numeración unificado para la designación de las aleaciones. En este capítulo, se intentará emplear, allí donde sea posible, el nuevo Sistema de Numeración Unificado (UNS, *Unified Numbering System*) junto con la designación tradicional. El estudiante que se enfrente a una designación no incluida en este texto debería consultar la referencia *Metals and Alloys in the Unified Numbering System*, 6th ed., Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pa., y American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1993.

Tabla 11.1. Sistema de designación AISI-SAE para aceros al carbono y de baja aleación.

Números y dígitos[a]	Tipo de acero y contenido nominal de la aleación[b]	Números y dígitos	Tipo de acero y contenido nominal de la aleación	Números y dígitos	Tipo de acero y contenido nominal de la aleación
	Aceros al carbono		**Aceros al níquel-cromo-molibdeno**		**Aceros al cromo**
		43XX	Ni 1.82; Cr 0.50 y 0.80; Mo 0.25	50XXX	Cr 0.50 C 1.00 min
10XX	Acero al carbono (máx. 1.00% Mn)	43BVXX	Ni 1.82; Cr 0.50; Mo 0.12 y 0.25;	51XXX	Cr 1.02 C 1.00 min
11XX	Resulfurizado		V 0.03 min	52XXX	Cr 1.45 C 1.00 min
12XX	Resulfurizado y refosforizado	47XX	Ni 1.05; Cr 0.45; Mo 0.20 y 0.35		
15XX	Acero al carbono (contenido	81XX	Ni 0.30; Cr 0.40; Mo 0.12		**Aceros al cromo-vanadio**
	Mn–1.00 hasta 1.65%)	86XX	Ni 0.55; Cr 0.50; Mo 0.20	61XX	Cr 0.60, 0.80 y 0.95; V 0.10
		87XX	Ni 0.55; Cr 0.50; Mo 0.25		y 0.15 min
	Aceros al manganeso	88X	Ni 0.55; Cr 0.50; Mo 0.35		
13XX	Mn 1.75	93XX	Ni 3.25; Cr 1.20; Mo 0.12		**Aceros al wolframio-cromo**
		94XX	Ni 0.45; Cr 0.40; Mo 0.12	72XX	W 1.75; Cr 0.75
	Aceros al níquel	97XX	Ni 0.55; Cr 0.20; Mo 0.20		
23XX	Ni 3.50	98XX	Ni 1.00; Cr 0.80; Mo 0.25		**Aceros al silicio-manganeso**
25XX	Ni 5.00			92XX	Si 1.40 y 2.00; Mn 0.65, 0.82
			Aceros al níquel-molibdeno		y 0.85; Cr 0.00 y 0.65
	Aceros al níquel-cromo	46XX	Ni 0.85 y 1.82; Mo 0.20 y 0.25		
31XX	Ni 1.25; Cr 0.65 y 0.80	48XX	Ni 3.50; Mo 0.25		**Aceros de baja aleación**
32XX	Ni 1.75; Cr 1.07				**y alta resistencia**
33XX	Ni 3.50; Cr 1.50 y 1.57		**Aceros al cromo**	9XX	Varios grados SAE
34XX	Ni 3.00; Cr 0.77	50XX	Cr 0.27, 0.40, 0.50 y 0.65		
		51XX	Cr 0.80, 0.87, 0.92, 0.95, 1.00,		**Aceros al boro**
	Aceros al molibdeno		y 1.05	XXBXX	La B indica acero al boro
40XX	Mo 0.20 y 0.25				
44XX	Mo 0.40 y 0.52				**Aceros al plomo**
				XXLXX	La L indica acero al plomo
	Aceros al cromo-molibdeno				
41XX	Cr 0.50, 0.80, y 0.95; Mo 0.12,				
	0.20, 0.25, y 0.30				

Fuente: Metals Handbook, 9th ed., Vol. 1, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1978.

[a] XX o XXX en los dos o tres últimos dígitos de estas designaciones indica que debe introducirse el contenido en carbono (porcentaje en peso multiplicado por cien).

[b] Todos los contenidos en elementos de aleación se expresan en porcentaje en peso.

un 0.40 por ciento en peso de C es un acero 1040, mientras que un acero con un 1.45 por ciento en peso de Cr y un 1.5 por ciento en peso de C es un acero 52150. Se debe tener en cuenta que las composiciones químicas citadas en las designaciones de las aleaciones, tales como las presentadas en la Tabla 11.1, son aproximadas y variarán ligeramente de producto a producto dentro de los límites aceptables para el control de calidad industrial. En España y Europa las normas que rigen para aceros de temple y revenido son la UNE-EN 10083-1 y UNE-EN 10083-2.

Los elementos de aleación en los aceros pueden clasificarse en dos grandes grupos: alfágenos, aquellos que favorecen la formación de ferrita (Cr, Mo, V, W, Nb, Al y Si), y gammágenos, que estabilizan la formación de austenita (Ni, Mn, Cu, C, N). Además, algunos de ellos son formadores de carburos (los alfágenos además del Ti y ligeramente el Mn). Todos ellos aumentan la templabilidad del acero, pues desplazan las curvas del diagrama TTT a la derecha, permitiendo obtener martensita con enfriamientos más lentos (*véase* la Sección 10.2 acerca de los tratamientos térmicos del acero). Estos aceros pueden ser sometidos a tratamientos, ya comentados en el Capítulo 10, de recocido (austenización y enfriamiento lento para obtener una estructura de perlita y matriz de ferrita o cementita, en función de la composición), normalizado (austenización y enfriamiento al aire), o temple (austenización y enfriamiento rápido para evitar las transformaciones de tipo térmico) y revenido (calentamiento posterior al temple). En la Tabla 11.2 se muestran las características mecánicas típicas y aplicaciones de algunos aceros de baja aleación.

Los **aceros de alta resistencia y baja aleación** (HSLA, *high-strength, low-alloy*) son aceros microaleados que surgieron en respuesta al requisito de reducción del peso de los vehículos. Son aceros con muy bajo carbono (típicamente por debajo del 0.2 por ciento en peso de C), y alrededor de un 1 por ciento en peso o menos de elementos tales como Mn, P, Si, Cr, Ni, Mo, y pequeñísimas cantidades de Nb, V y Ti. Estos aceros son laminados en caliente de forma controlada para obtener una estructura de grano muy fino, con valores elevados del límite elástico y la resistencia, junto con una baja temperatura de transición dúctil-frágil.

EJEMPLO 11.1

Por cada 100 000 átomos de un acero de baja aleación 8630, ¿cuántos átomos de cada uno de los principales elementos aleantes están presentes?

SOLUCIÓN

De la Tabla 11.1, % en peso de Ni = 0.55, % en peso de Cr = 0.50, % en peso de Mo = 0.20 y % en peso de C = 0.30.

En 100 g de aleación habría 0.55 g de Ni, 0.50 g de Cr, 0.20 g de Mo y 0.30 g de C.

Si se supone que el resto de la aleación es Fe, se tendría

$$100 - (0.55 + 0.50 + 0.20 + 0.30) = 98.45 \text{ g de Fe.}$$

Tabla 11.2. Propiedades mecánicas y aplicaciones típicas de algunos aceros de baja aleación.

Número AISI-SAE de aleación	Composición química % en peso	Tratamiento	Resistencia a tracción		Resistencia a fluencia		Alargamiento a rotura (%)	Aplicaciones típicas
			ksi	MPa	ksi	MPa		
			Aceros al manganeso					
1.340	0.40 C, 1.75 Mn	Recocido	102	704	63	435	20	Pernos de alta resistencia.
		Revenido	230	1587	206	1421	12	
			Aceros al cromo					
5.140	0.40 C, 0.80 Cr, 0.80 Mn	Recocido	83	573	43	297	29	Engranajes de transmisión en automóviles
		Revenido*	229	1580	210	1449	10	
5.160	0.60 C, 0.80 Cr, 0.90 Mn	Recocido	105	725	40	276	17	Resortes espirales y de láminas flexibles de automóviles.
		Revenido*	290	2000	257	1773	9	
			Aceros al cromo-molibdeno					
4.140	0.40 C, 1.0 Cr, 0.9 Mn, 0.20 Mo	Recocido	95	655	61	421	26	Engranajes y transmisiones de turbinas de gas para aviones.
		Revenido*	225	1550	208	1433	9	
			Aceros al níquel-molibdeno					
4.620	0.20 C, 1.83 Ni, 0.55 Mn, 0.25 Mo	Recocido	75	517	54	373	31	Engranajes de transmisión, pernos, ejes, rodadoras, fresas de acero.
		Normalizado	83	573	53	366	29	
4.820	0.20 C, 3.50 Ni, 0.60 Mn, 0.25 Mo	Recocido	99	683	67	462	22	Mecanismos para papelería, minería y movimiento de tierra.
		Normalizado	100	690	70	483	60	
			Aceros al níquel (1.83%)-cromo-molibdeno					
4.340 (E)	0.40 C, 1.83 Ni, 0.90 Mn, 0.80 Cr, 0.20 Mo	Recocido	108	745	68	469	22	Secciones pesadas, trenes de aterrizaje, partes de camiones.
		Revenido*	250	1725	230	1587	10	
			Aceros al níquel (0.55%)-cromo-molibdeno					
8.620	0.20 C, 0.55 Ni, 0.50 Cr, 0.80 Mn, 0.20 Mo	Recocido	77	531	59	407	31	Engranajes de transmisión.
		Normalizado	92	635	52	359	26	
8.650	0.50 C, 0.55 Ni, 0.50 Cr, 0.80 Mn, 0.20 Mo	Recocido	103	710	56	386	22	Ejes y árboles de pequeñas máquinas.
		Revenido*	250	1725	225	1562	10	

Fuente: Smith, W. F., *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, 3ª ed., McGraw-Hill, Madrid, 1998.
* Revenido a 600 F (315 °C).

El número de átomos de cada una de las sustancias (en 100 g de aleación) se puede determinar empleando los datos del Apéndice 1:

$$N_{Fe} = \frac{98.45 \text{ g}}{55.85 \text{ g/mol}} \times 0.6023 \times 10^{24} \text{ átomos/mol} = 1.06 \times 10^{24} \text{ átomos}$$

De manera similar,

$$N_{Ni} = \frac{0.55}{58.71} \times 0.6023 \times 10^{24} = 5.64 \times 10^{21} \text{ átomos}$$

$$N_{Cr} = \frac{0.50}{52.00} \times 0.6023 \times 10^{24} = 5.79 \times 10^{21} \text{ átomos}$$

$$N_{Mo} = \frac{0.20}{95.94} \times 0.6023 \times 10^{24} = 1.26 \times 10^{21} \text{ átomos}$$

y

$$N_{C} = \frac{0.30}{12.01} \times 0.6023 \times 10^{24} = 1.50 \times 10^{22} \text{ átomos}$$

Por tanto, en 100 g de aleación habría

$$N_{total} = N_{Fe} + N_{Ni} + N_{Cr} + N_{Mo} + N_{C} = 1.09 \times 10^{24} \text{ átomos.}$$

La fracción atómica de cada elemento de aleación es, entonces,

$$X_{Ni} = \frac{5.64 \times 10^{21}}{1.09 \times 10^{24}} = 5.19 \times 10^{-3}$$

$$X_{Cr} = \frac{5.79 \times 10^{21}}{1.09 \times 10^{24}} = 5.32 \times 10^{-3}$$

$$X_{Mo} = \frac{1.26 \times 10^{21}}{1.09 \times 10^{24}} = 1.16 \times 10^{-3}$$

y

$$X_{C} = \frac{1.50 \times 10^{22}}{1.09 \times 10^{24}} = 1.38 \times 10^{-2}$$

Esto proporciona, para 100 000 átomos de aleación,

$$N_{Ni} = 5.19 \times 10^{-3} \times 10^{5} \text{ átomos} = 519 \text{ átomos}$$

$$N_{Cr} = 5.32 \times 10^{-3} \times 10^{5} \text{ átomos} = 532 \text{ átomos}$$

$$N_{Mo} = 1.16 \times 10^{-3} \times 10^{5} \text{ átomos} = 116 \text{ átomos}$$

y

$$N_{C} = 1.38 \times 10^{-2} \times 10^{5} \text{ átomos} = 1380 \text{ átomos}$$

EJEMPLO 11.2

Un acero de baja aleación, tras ser sometido a un proceso de temple completo y revenido, presenta una dureza inferior a la prevista inicialmente. Coméntese qué errores de tratamiento pueden haber conducido a esta situación.

SOLUCIÓN

El temple pudo realizarse incorrectamente, obteniéndose una dureza inferior a la prevista, bien por una temperatura o tiempo insuficiente de austenización, bien porque el enfriamiento no fue lo suficientemente rápido para evitar las transformaciones de tipo térmico.

El revenido pudo ser incorrecto, bien por haber seleccionado una temperatura de revenido excesivamente alta para el tiempo de tratamiento, o por permanencia excesiva a la temperatura seleccionada.

PROBLEMA 11.1

Por cada 100 000 átomos de una fundición gris SAE J431 (F10009), ¿cuántos átomos de los principales elementos aleantes están presentes? (Empléense las composiciones elementales correspondientes al punto medio de los intervalos proporcionados en la Tabla 7.5.) (*Véase* el Ejemplo 11.1.)

PROBLEMA 11.2

Un acero de baja aleación, tras ser sometido a un proceso de temple y revenido, presenta una dureza superior a la prevista inicialmente. Coméntese qué errores de tratamiento pueden haber conducido a esta situación.

ACEROS DE ALTA ALEACIÓN

Se consideran aceros de alta aleación aquellos en los que el total de elementos de aleación distintos del carbono superan el 5 por ciento en peso. La adición de esos elementos encarece el acero, y sólo se justifica por la mejora sustancial de ciertas propiedades. Así, los aceros inoxidables requieren la adición de aleantes para evitar ser dañados por un ambiente corrosivo. En los aceros de herramientas los elementos aleantes se añaden con el fin de obtener la dureza requerida para aplicaciones de mecanizado.

Las aleaciones Fe-Cr con un porcentaje de Cr superior al 12 por ciento en peso constituyen los denominados **aceros inoxidables**. El Cr forma capas de óxido impermeables incluso con espesores de pocos átomos; en proporciones superiores a ese 12 por ciento en peso es capaz de transferir su resistencia a la corrosión. Si se añade en cantidades superiores al 20 por ciento, proporciona una buena resistencia a la oxidación a alta temperatura (acero refractario). La Tabla 11.3 resume las designaciones de las aleaciones para el caso de los aceros inoxidables más comunes, divididos según cuatro categorías:

1. Los *aceros inoxidables austeníticos*, que mantienen retenida la estructura de la austenita a temperatura ambiente. Como se vio en la Sección 3.2, el

Tabla 11.3. Designación de aleaciones para algunos aceros inoxidables comunes.

		Composición (% en peso)[a]							
Tipo	**Número UNS**	**C**	**Mn**	**Si**	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**Cu**	**Al**
Austeníticos									
201[b]	S20100	0.15	5.5-7.5	1.00	16.0-18.0	3.5-5.5			
304	S30400	0.08	2.00	1.00	18.0-20.0	8.0-10.5			
310	S31000	0.25	2.00	1.50	24.0-26.0	19.0-22.0			
316	S31600	0.08	2.00	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	2.0-3.0		
347[c]	S34700	0.08	2.00	1.00	17.0-19.0	9.0-13.0			
Ferríticos									
405	S40500	0.08	1.00	1.00	11.5-14.5				0.10-0.30
430	S43000	0.12	1.00	1.00	16.0-18.0				
Martensíticos									
410	S41000	0.15	1.00	1.00	11.5-13.0				
501	S50100	0.10 min	1.00	1.00	4.0-6.0		0.40-0.65		
Endurecibles por precipitación									
17-4 PH[d]	S17400	0.07	1.00	1.00	15.5-17.5	3.0-5.0		3.0-5.0	
17-7 PH	S17700	0.09	1.00	1.00	16.0-18.0	6.5-7.75			0.75-1.5

Fuente: Datos de *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 3, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1980.
[a] Los valores aislados hacen referencia a valores máximos, a menos que se indique otra cosa.
[b] 0.25 por ciento en peso de N.
[c] 10 × % C = min. Nb + Ta (opcional).
[d] 0.15-0.45 por ciento en peso Nb + Ta.

Fe γ, o austenita, tiene una estructura fcc y es estable por encima de 910 °C. Esta estructura se puede presentar a temperatura ambiente siempre que sea estabilizada por un elemento de aleación apropiado, como el níquel. Las combinaciones Cr-Ni típicas son de 18-8 y 25-20. Se añade Mo (2 por ciento) para evitar la corrosión por picaduras en caliente. Son aceros de baja resistencia y gran capacidad de deformación. No son ferromagnéticos y tienen la mejor resistencia a corrosión de todos los aceros inoxidables. La austenita podría transformarse en martensita por deformación plástica (TRIP). Puede haber sensibilización a la corrosión intergranular por la precipitación de carburos de cromo en bordes de grano, por permanencia entre 500 y 900 °C. Los *aceros inoxidables dúplex* son aceros con una estructura combinada de ferrita y austenita, a los que se le ha añadido menos Ni en comparación con el Cr, y presentan propiedades intermedias.

2. Sin un alto contenido en níquel, la estructura bcc es estable, como ocurre en los *aceros inoxidables ferríticos*. Poseen más de un 12 por ciento en Cr (y no hay más elementos; el contenido en C es bajo, 0.1-0.2 por ciento, para no disminuir la plasticidad). No se producen transformaciones, y la estructura es ferrita hasta fusión. En el caso de muchas aplicaciones que no requieren la elevada resistencia a corrosión de los aceros inoxidables austeníticos, los aceros inoxidables ferríticos, menos aleados (y con un

menor coste), resultan bastante útiles. Son aceros ferromagnéticos, al igual que los martensíticos.

3. En el caso de los *aceros inoxidables martensíticos*, se añade carbono (0.2-0.7 por ciento), que amplía el bucle γ, de modo que estos aceros pueden austenizarse, disolviéndose los carburos de cromo (presente en porcentajes del 13-18 por ciento). En el caso de ser templados se obtiene martensita. Poseen alta resistencia, pero su comportamiento a corrosión es inferior al de los dos tipos anteriores. Resultan excelentes en aplicaciones tales como cuberterías o muelles.
4. Los *aceros inoxidables endurecibles por precipitación* (*PH*) se utilizan en piezas resistentes a la corrosión con responsabilidad estructural. Tienen alta resistencia y tenacidad. Se aprovecha la formación de compuestos intermetálicos a altas temperaturas de revenido.

El estudio de los mecanismos de protección frente a la corrosión se abordará en el Capítulo 19.

Los **aceros de herramientas** presentan resistencia y dureza máximas, y se emplean para cortar, mecanizar o dar forma a otro material. Algunos de los tipos principales de aceros de herramientas se resumen en la Tabla 11.4. Al final de la tabla se incluye un acero al carbono (W1), adecuado en operaciones de conformado no demasiado exigentes. Hoy día resulta común la adición de gran cantidad de aleantes a este tipo de materiales, y las propiedades deseadas determinan la composición. Se requiere límite elástico elevado, por lo que la estructura óptima es la de bonificado con revenidos bajos y alto contenido en carbono. Para mejorar la tenacidad se añade silicio. Para tener resistencia en caliente se añaden W, Mo, Cr y V. Si se busca indeformabilidad durante el tratamiento térmico, se añaden grandes proporciones de Cr y Mn. Los aceros rápidos presentan gran dureza en caliente y se utilizan para mecanizar a gran velocidad.

FUNDICIONES

Las **fundiciones** constituyen un sistema férreo tradicional importante. Son aleaciones Fe-C-Si, en las que el contenido en C es superior al carbono de saturación de la austenita (2.1 por ciento en peso, a la temperatura eutéctica), y generalmente contienen hasta un 3 por ciento en peso de silicio para controlar la cinética de formación de carburos, lo que permite que el sistema evolucione según el diagrama de equilibrio estable, formándose grafito en lugar de cementita durante la solidificación. También poseen manganeso, hasta el 1.5 por ciento, fósforo hasta el 1.8 por ciento (que proporciona a la aleación una colabilidad excelente) y hasta un 0.25 por ciento de azufre. Además de estas fundiciones ordinarias, existen fundiciones aleadas, que contienen cantidades sensibles de otros elementos de aleación (Cu, Ni, Mo, Ti, Al) para modificar sus propiedades físicas y mecánicas, incrementando por ejemplo la resistencia al desgaste, a la abrasión o a la corrosión.

Las fundiciones resultan excelentes para moldeo por sus temperaturas de fusión y viscosidad de la fase líquida relativamente bajas, porque no forman capas superficiales indeseadas durante la colada, y por experimentar una contracción

Tabla 11.4. Designación de aleaciones para algunos aceros de herramientas comunes.

Designaciones			Composición (% en peso)								
AISI	**SAE**	**UNS**	**C**	**Mn**	**Si**	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**W**	**V**	**Co**
Aceros rápidos al molibdeno											
M1	M1	T11301	0.78-0.88	0.15-0.40	0.20-0.50	3.50-4.00	0.30 max	8.20-9.20	1.40-2.10	1.00-1.35	
Aceros rápidos al wolframio											
T1	T1	T12001	0.65-0.80	0.10-0.40	0.20-0.40	3.75-4.00	0.30 max		17.25-18.75	0.90-1.30	
Aceros al cromo de deformación en caliente											
H10		T20810	0.35-0.45	0.25-0.70	0.80-1.20	3.00-3.75	0.30 max	2.00-3.00		0.25-0.75	
Aceros al wolframio de deformación en caliente											
H21	H21	T20821	0.26-0.36	0.15-0.40	0.15-0.50	3.00-3.75	0.30 max		8.50-10.00	0.30-0.60	
Aceros al molibdeno de deformación en caliente											
H42		T20842	0.55-0.70	0.15-0.40		3.75-4.50	0.30 max	4.50-5.50	5.50-6.75	1.75-2.20	
Aceros con acritud de aleación media con endurecimiento al aire											
A2	A2	T30102	0.95-1.05	1.00 max	0.50 max	4.75-5.50	0.30 max	0.90-1.40		0.15-0.50	
Aceros con acritud de alto contenido en carbono y en cromo											
D2	D2	T30402	1.40-1.60	0.60 max	0.60 max	11.00-13.00	0.30 max	0.70-1.20		1.10 max	1.00 max
Aceros con acritud y endurecimiento en aceite											
O1	O1	T31501	0.85-1.00	1.00	1.40	0.50 max	0.40-0.60	0.30 max		0.40-0.60	0.30 max
Aceros resistentes al impacto											
S1	S1	T41901	0.40-0.55	0.10-0.40	0.15-1.20	1.00-1.80	0.30 max	0.50 max	1.50-3.00	0.15-0.30	
Aceros de herramientas de uso especial y de baja aleación											
L2		T61202	0.45-1.00	0.10-0.90	0.50 max	0.70-1.20		0.25 max		0.10-0.30	
Aceros de bajo contenido en carbono											
P2		T51602	0.10 max	0.10-0.40	0.10-0.40	0.75	1.25	0.10-0.50	0.15-0.40		
Aceros de herramientas de endurecimiento en agua											
W1	W108	T72301	0.70-1.50	0.10-0.40	0.10-0.40	0.15 max	0.20 max	0.10 max	0.15 max	0.10 max	

Fuente: Datos de *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 3, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1980.

moderada durante la solidificación y el enfriamiento. Esto permite obtener piezas con formas complejas, si bien las propiedades mecánicas serán inferiores a las de las aleaciones de forja. La resistencia de las fundiciones es variable, en función del tipo.

Existen distintos tipos generales de fundiciones: fundiciones blancas, fundiciones grises, dúctiles, maleables y atruchadas.

Las **fundiciones blancas** obedecen al diagrama Fe-C metaestable, bien por mantener un contenido bajo en silicio, bien por obtenerse con altas velocidades de enfriamiento. El nombre lo toman de la superficie de rotura característica, blanca y brillante. Tras la solidificación, el carbono se encuentra en forma de cementita en una matriz de perlita. Son duras, resistentes al desgaste y muy frágiles, difíciles de mecanizar. No se pueden forjar ni templar, pues rompen a causa de las tensiones. Se emplean, por ejemplo, en forros y palas de molinos, o en rodillos de laminación.

Las **fundiciones grises** presentan una superficie de rotura gris, consecuencia de la presencia de grafito. Incorporan contenidos en carbono entre el 2.5 y el 4 por ciento en peso. Un contenido significativo de silicio (2 a 3 por ciento en peso) favorece la precipitación del grafito (C) en lugar de la de la cementita (Fe_3C). La precipitación en forma de placas afiladas y puntiagudas de grafito contribuye a tener fragilidad, por lo que son preferibles las formas nodulares.

Añadiendo una pequeña cantidad de magnesio (0.05 por ciento en peso) al metal fundido de composición correspondiente a la fundición gris, se obtienen precipitados esféricos de grafito en lugar de precipitados en forma de placas, en una matriz de perlita. La **fundición dúctil (o nodular)** resultante obtiene su nombre de la mejora de las propiedades mecánicas. La ductilidad se ve aumentada en un factor de 20, y la resistencia, en un factor de dos. Estas fundiciones presentan buena fluidez y moldeabilidad, se mecanizan muy bien y tienen buena resistencia al desgaste.

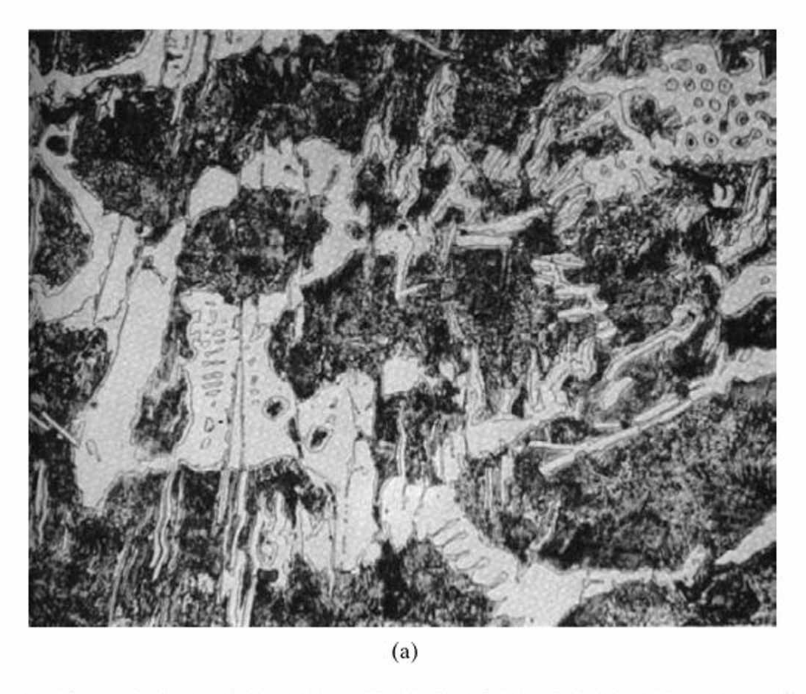
Otro tipo de fundición con ductilidad razonable es la **fundición maleable**, que primero se moldea al igual que una fundición blanca (con grandes cantidades de carburos de hierro y sin grafito) y, posteriormente, se somete a un tratamiento térmico (de grafitización, por calentamiento por encima de la temperatura eutectoide, y posterior enfriamiento) para obtener precipitados nodulares de grafito. La matriz puede ser ferrita, perlita o martensita.

Finalmente, las **fundiciones atruchadas** son un tipo de fundiciones intermedias entre la blanca y la gris.

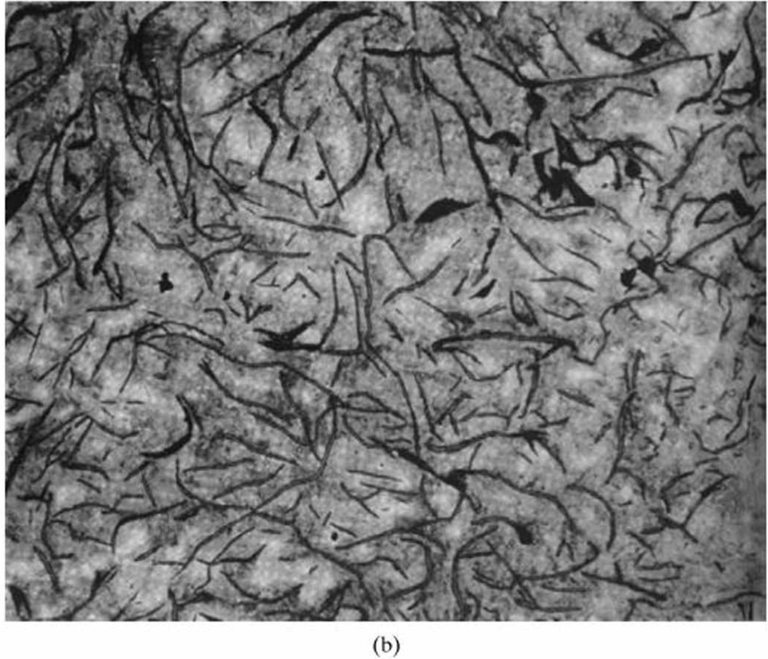
La Figura 11.1 muestra microestructuras típicas de estos cuatro tipos de fundiciones. La Tabla 11.5 recoge una muestra de composiciones típicas de diferentes fundiciones.

ALEACIONES FÉRREAS DE SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA

En la Sección 4.5, se presentó la tecnología relativamente nueva de los metales amorfos. En las dos últimas décadas se han obtenido a nivel comercial diversas aleaciones férreas de este tipo. El diseño de estas aleaciones estaba asociado originalmente a la búsqueda de composiciones eutécticas, que permitían enfriar hasta una temperatura de transición vítrea con velocidades de temple alcanzables en la

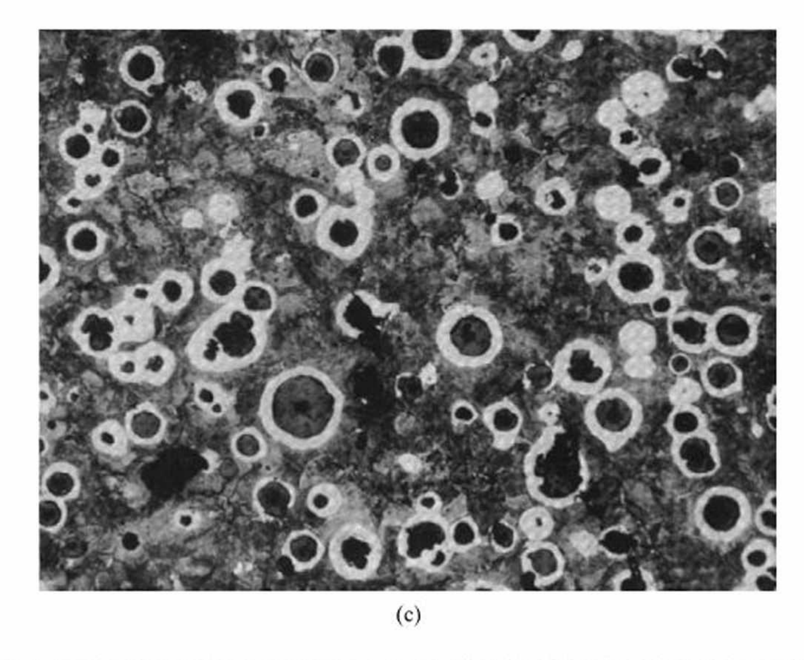


(a)

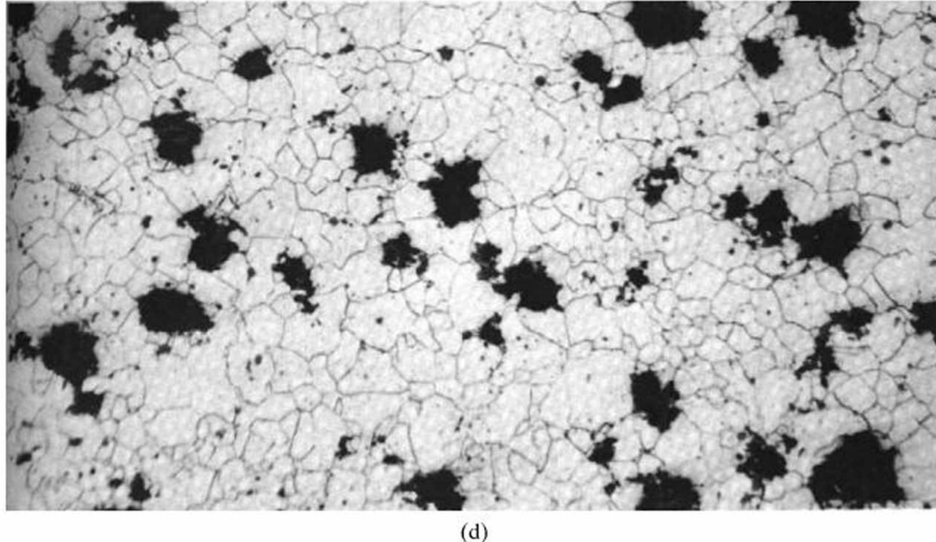


(b)

Figura 11.1. Microestructuras típicas de (a) una fundición blanca (400 ×), carburo eutéctico (constituyente claro) y perlita (constituyente oscuro); (b) fundición gris (100 ×), placas de grafito en una matriz con un 20 por ciento de ferrita libre (constituyente claro) y un 80 por ciento de perlita (constituyente oscuro).



(c)



(d)

Figura 11.1. (*Continuación.*) (c) fundición dúctil (100 ×), nódulos de grafito (esferulitas) envueltos en ferrita, todos ellos en una matriz de perlita; y (d) fundición maleable (100 ×), nódulos de grafito en una matriz de ferrita. (De *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 1, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1978.)

práctica (de 10^5 a 10^6 ºC/s). Recientemente, el diseño más refinado de aleaciones ha implicado la optimización de la diferencia de tamaño entre los átomos de disolvente y soluto. El boro, en lugar del carbono, ha sido el principal elemento de aleación utilizado en las aleaciones férreas amorfas. Las aleaciones hierro-silicio han constituido un primer ejemplo de la comercialización con éxito de esta tecnología. La ausencia de bordes de grano en estas aleaciones hace que su magnetiza-

Tabla 11.5. Designación de aleaciones para algunas fundiciones de uso común.

Aleación	Número UNS	Composición (% en peso)								
		C	Mn	Si	P	S	Ni + Cu	Cr	Mo	Mg
Fundición blanca, de bajo contenido en carbono, aleada para obtener resistencia a la abrasión		2.2-2.8	0.2-0.6	1.0-1.6	0.15	0.15	1.5	1.0	0.5	
SAE J431, fundición gris para automoción, SAE Grado G2500a	F10009	3.40 min	0.60-0.90	1.60-2.10	0.12	0.12				
Fundición dúctil, sin alear		3.50-3.80	0.30-1.00	2.00-2.80	0.08 max	0.02 max	0.02-0.60			0.03-0.05
Fundición maleable, ferrítica Grado 32510		2.30-2.70	0.25-0.55	1.00-1.75	0.05 max	0.03-0.18				

Fuente: Datos de *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 1, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1980.

ción sea sencilla y se empleen como imanes blandos para núcleos de transformador (*véanse* las Secciones 18.4 y 20.3). La Tabla 11.6 proporciona una lista de algunas aleaciones férreas amorfas representativas.

Tabla 11.6. Algunas aleaciones férreas amorfas.

Composición (% en peso)					
B	**Si**	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**P**
20					
10	10				
28		6		6	
6			40		14

Fuente: Datos de J. J. Gilman, «Ferrous Metallic Glasses», *Metal Progress*, julio 1979.

Además de sus excelentes propiedades magnéticas, los metales amorfos tienen potencialmente una resistencia excepcional, tenacidad y resistencia a la corrosión. Todas estas ventajas pueden relacionarse con la ausencia de inhomogeneidades microestructurales, especialmente bordes de grano. Los métodos de solidificación rápida no dan lugar en todos los casos a un producto verdaderamente amorfo, o no cristalino. Sin embargo, se han obtenido materiales únicos como resultado del proceso de desarrollo de un metal amorfo. Una designación apropiada para estos nuevos materiales (a la vez cristalinos y no cristalinos) es la de **aleaciones de solidificación rápida**. Aunque es posible que la solidificación rápida no proporcione un estado amorfo para muchas aleaciones, las microestructuras correspondientes a las aleaciones cristalinas de solidificación rápida tienen como característica una estructura de grano fino (por ejemplo, 0.5 μm en comparación con las 50 μm de una aleación tradicional). Además, la solidificación rápida puede generar fases metaestables y precipitados con nuevas morfologías. Las propiedades de estas nuevas aleaciones son objeto de investigación activa y desarrollo.

11.2. ALEACIONES NO FÉRREAS

Se incluyen en esta sección aquellos metales y aleaciones cuya base no es el hierro, pero que tampoco se clasifican como metales ligeros por no poseer baja densidad (estos últimos se tratarán en la Sección 11.3).

COBRE Y ALEACIONES DE COBRE

El cobre posee una densidad de 8.93 g/cm^3 y una temperatura de fusión de 1083 ºC. La conductividad eléctrica es excelente (100 por ciento IACS para el cobre recocido), y se puede mejorar mediante procesos de afino, lo que hace de las aleaciones de cobre un material idóneo para la fabricación de cables eléctricos.

Así mismo, su excelente conductividad térmica permite su uso en radiadores o cambiadores de calor.

Cristaliza en la red fcc, por lo que es fácilmente deformable y tiene una buena conformabilidad en frío (no tanto en caliente, por el excesivo aumento del tamaño de grano). Posee una resistencia media (entre 200 y 350 MPa) y se pueden obtener alargamientos a rotura de hasta el 40 por 100. Es un metal criogénico, y a −196 °C la resistencia mecánica se incrementa un 50 por ciento. No se mecaniza fácilmente por ser excesivamente blando, aunque esto puede mejorarse añadiendo algo de P o S. Es fácilmente soldable.

El cobre muestra una excelente resistencia a la corrosión en agua de mar y otros ambientes corrosivos, aunque es atacado por los halógenos en húmedo. Siempre está recubierto de una capa protectora de óxido, que crece con la temperatura y puede llegar a descamarse. Al oxidarse, se cubre de una pátina verdosa, y esta coloración hace que se emplee en ocasiones por motivos decorativos en arquitectura.

La adición de aleantes busca la mejora de las propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste, aunque perjudicarán la conductividad del cobre. También pueden modificar la apariencia estética proporcionando distintas coloraciones. Todas sus aleaciones endurecen por acritud. En la Tabla 11.7 se recogen las familias más importantes de aleaciones de cobre.

Tabla 11.7. Clasificación del cobre y sus aleaciones.

Familia	Principal elemento de aleación	Solubilidad en estado sólido (% atómico)[a]	Números UNS[b]
Cobre, aleaciones con alto contenido en cobre	[c]		C10000
Latones	Zn	37	C20000, C30000, C40000, C66400-C69800
Bronces al fósforo	Sn	9	C50000
Bronces al aluminio	Al	19	C60600-C64200
Bronces al silicio	Si	8	C64700-C66100
Cuproníqueles, níquel-plata	Ni	100	C70000

Fuente: Metals Handbook, 9th ed., Vol. 2, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1979.
[a] A 20 °C (68 F).
[b] Aleaciones de forja.
[c] Varios elementos con solubilidad en estado sólido inferior al 8 por ciento atómico a 20 °C (68 F).

Los **latones** son aleaciones de cobre en las que el cinc es el soluto por sustitución predominante. El intervalo de solidificación es muy pequeño, por lo que suelen obtenerse por moldeo. Hay al menos tres familias de latones. Los *latones* α, con un contenido en cinc inferior al 40 por ciento y red fcc, específicos para trabajo en frío. Se utilizan en bisutería, tuberías, instrumentos musicales, monedas, o en

arquitectura. La conductividad térmica y eléctrica disminuye al aumentar el contenido en cinc, al tiempo que aumenta la resistencia y empeora el comportamiento a corrosión. La máxima maleabilidad se alcanza con un 30 por ciento de Zn (latón de cartuchería). El latón con un 15 por ciento de Zn tiene un color muy parecido al oro («similor»). Los *latones* β poseen contenidos de cinc entre el 47 y el 55 por ciento, y se caracterizan por formar a baja temperatura una fase ordenada, dura y frágil, β', que a alta temperatura se transforma en la fase β, desordenada y muy deformable. Se emplean fundamentalmente como aleación de soldadura por tener una temperatura de fusión inferior a la de los latones α. Es más común emplear latones binarios $\alpha + \beta$, laminados o forjados en caliente, como el Muntz (con un 40 por 100 de Zn), que además es más fácil de mecanizar. Los *latones* γ, con un porcentaje de cinc superior al 60 por ciento, no se usan industrialmente por su fragilidad. En la Figura 10.30 se muestra el proceso de recristalización de un latón.

Los **bronces** son principalmente aleaciones cobre-estaño que industrialmente llevan además otros elementos de aleación, como P, Pb, Ni y Zn. La resistencia a tracción del cobre mejora hasta un máximo en torno al 20 por ciento en Sn; la aparición de la fase δ, dura y frágil, hace que industrialmente no se suelan utilizar bronces con más de un 30 por ciento de Sn, y que las aleaciones con más de un 8 por ciento de Sn no puedan ser conformadas en frío. Los bronces se dividen en dos grupos: los monofásicos, formados por una única fase α fcc, y los de estructura compleja ($\alpha + \delta$), que se emplean para moldeo, en la fabricación de cojinetes. Los monofásicos son deformables y se emplean para forja. Los bronces son más resistentes a la corrosión que los latones, y son criogénicos, de modo que su comportamiento mejora al disminuir la temperatura. En los *bronces al plomo*, contenidos en Pb inferiores al 7 por ciento mejoran la maquinabilidad, y también pueden actuar como lubricante. En los *bronces al fósforo*, pequeñas cantidades de este elemento en solución sólida aumentan las propiedades mecánicas. La adición de Zn en los bronces al cinc mejora la colabilidad y abarata el bronce. Finalmente, los *bronces al níquel* alcanzan buenas propiedades mecánicas y pueden ser conformados en caliente.

Los **cuproaluminios** (o bronces al aluminio) son aleaciones Cu-Al, con contenido en Al del 5 al 11 por ciento, que combinan buenas propiedades mecánicas con una buena resistencia a la corrosión, principalmente intergranular. Porcentajes de Al superiores al 8 por ciento los hacen tratables térmicamente. Son criogénicos, y también permiten trabajar a alta temperatura (hasta 400 °C), manteniendo sus propiedades. Se emplean en forja y en moldeo. En la industria naval están sustituyendo a los latones.

En los **cuproberilios**, la adición berilio entre un 0.4 y un 2 por ciento (la más típica) y tratamientos térmicos de solución y maduración posterior (con posibilidad de incorporar una etapa intermedia de acritud), permiten obtener las aleaciones más resistentes de cobre, con resistencias a tracción de hasta 1400 MPa, comparables a los aceros de alta resistencia. Se añade Co para mejorar el tratamiento térmico. Además, se comportan muy bien a corrosión y tienen un bajo módulo elástico. Se emplean en resortes o muelles de precisión, en matrices de embutición y moldeo, o para electrodos de soldadura. El principal inconveniente es su alto precio.

NÍQUEL Y ALEACIONES BASE NÍQUEL

El níquel, con una red fcc que lo hace fácilmente deformable, posee un excelente comportamiento a corrosión y oxidación a alta temperatura. Tiene buena resistencia mecánica a altas temperaturas y alta conductividad eléctrica, y se emplea en equipos eléctricos y electrónicos. En el Capítulo 18 se estudiarán las propiedades magnéticas de las aleaciones de níquel.

La posibilidad de solubilidad total entre el níquel y el cobre (*véase* la Figura 9.9) permite obtener aleaciones en las que se aproveche el mecanismo de endurecimiento por solución sólida. Las aleaciones comerciales con una relación Ni-Cu de aproximadamente 2:1 en peso se conocen como *Monel*, con una resistencia relativamente alta, buena soldabilidad y excelente resistencia a corrosión.

Superaleaciones

Las condiciones más críticas a las que se puede someter un material serían cargas elevadas, alta temperatura y un ambiente agresivo. La temperatura modifica las características del material que afectan a su comportamiento en servicio y, por tanto, a su vida útil. Además, a temperatura elevada pueden presentarse fenómenos que no se producen cuando el material trabaja a temperatura ambiente. En estas condiciones es preciso considerar factores como fluencia y esfuerzos térmicos, oxidación y corrosión, influencia de la temperatura en las características mecánicas, y propiedades físicas del material como el coeficiente de dilatación o la conductividad térmica. Las superaleaciones cumplen con estos requisitos. Son materiales muy caros, pero su aplicación se ha ido extendiendo merced a sus elevadas características. Por ejemplo, entre 1950 y 1980, el empleo de superaleaciones en los motores turbopropulsados de los aviones aumentó desde un 10 por ciento hasta un 50 por ciento en peso.

Las **superaleaciones base níquel** presentan una de las mejores relaciones propiedades/estructura de todas las superaleaciones en el rango de temperaturas entre 650 y 1100 °C. Poseen buena resistencia a tracción a elevada temperatura, resistencia a rotura por fluencia hasta 5000 horas, resistencia a la oxidación en caliente y resistencia a fatiga térmica a altos y bajos ciclos, con el fin de asegurar entre 20 000 y 50 000 horas de vida. La red fcc del níquel desempeña un papel importante en las propiedades a alta temperatura.

Las aleaciones base níquel tienen como objeto mejorar las características de tracción, fluencia, fatiga y estabilidad superficial del material. El endurecimiento por solución sólida de la fase γ del níquel (fcc) se produce por adición de gran cantidad de elementos de aleación (hasta un 50 por ciento en peso). Como endurecedores se emplean Al, Fe, Ti, Cr, W, Co y Mo. La mayor contribución a la resistencia de las aleaciones base níquel endurecibles por precipitación la proporcionan los componentes intermetálicos estables y coherentes con la matriz, como la fase ordenada γ' [Ni_3 (Al, Ti)], con una estructura como la mostrada en la Figura 4.3. El refuerzo de bordes de grano es importante para evitar la fluencia por deslizamiento de bordes de grano. Se refuerza haciendo precipitar carburos (duros) en esos bordes de grano, añadiendo Hf, Ta, Nb, Ti, Cr, Mo, W. El boro y el circonio

(en muy pequeñas proporciones) se segregan en borde de grano, contribuyendo a impedir la difusión y el movimiento relativo de los granos. Aparte de los métodos convencionales, puede endurecerse por dispersión de óxidos de Th e Y, por tratamientos termomecánicos, por solidificación direccional, o reforzando con fibras monocristalinas. Por otra parte, hay elementos que aumentan la resistencia a corrosión y oxidación, como el Cr en porcentajes del 18 al 30 por ciento (aunque empeora el comportamiento a fluencia), o el Al, y otros que mejoran el comportamiento a corrosión en caliente, como La o Th.

Las aleaciones de níquel pueden tratarse térmicamente para modificar la estructura de los carburos y la de γ' con el fin de optimizar el comportamiento. Las *aleaciones para forja* reciben un tratamiento de solución (a 1040-1200 °C, según la aleación, obteniendo una estructura compuesta fundamentalmente de γ y carburos), y posterior maduración para precipitar y desarrollar las fases endurecedoras. En el enfriamiento tras la solución, se produce una fina precipitación de γ', que crece durante la maduración. En las *aleaciones de moldeo*, en principio, el tratamiento resulta similar.

Las aleaciones *Inconel* (níquel-cromo-hierro), *Hastelloy* (níquel-molibdeno-hierro-cromo) o *Nimonic*, que incorporan titanio, constituyen importantes ejemplos de superaleaciones base níquel. Se emplean en cámaras de combustión, álabes de turbina, toberas, y han sido fundamentales para el desarrollo de la industria aeroespacial.

Superaleaciones base cobalto. A pesar de que el cobalto no posee una red fcc a baja temperatura (imprescindible para obtener un buen comportamiento en caliente), la adición de ciertos aleantes, como Fe y Ni, hace disminuir la temperatura de transformación alotrópica hcp (fase ε) $\rightarrow$ fcc (fase γ), pudiendo llegar a estabilizar la fase γ a temperatura ambiente. Estas superaleaciones presentan frente a las de níquel una serie de ventajas, como la mayor temperatura de fusión, la superior resistencia a la corrosión y la oxidación en caliente debido al mayor contenido en cromo (del 20 al 30 por ciento), y en general mayor resistencia a la corrosión-fatiga. Van a ser resistentes al choque térmico y pueden obtenerse por moldeo. El aluminio refuerza el comportamiento a oxidación y corrosión. En estas superaleaciones, las fases endurecedoras más importantes son los carburos (de Ta, Nb, Zr y Hf). El wolframio y el molibdeno endurecen por solución sólida. El titanio forma un compuesto coherente y ordenado, Co_3Ti, que refuerza a temperaturas moderadas. También se añaden boro (refuerza la resistencia en caliente y la ductilidad), ytrio y lantano (mejoran el comportamiento a oxidación).

Finalmente, también existen **superaleaciones base hierro**, la mayor parte aceros inoxidables austeníticos reforzados con carburos (son aleaciones Fe-Ni-Cr).

En la Tabla 11.8 se presentan las designaciones de algunas superaleaciones de uso común.

ALEACIONES DE CINC, PLOMO Y ESTAÑO

El cinc, plomo y estaño son metales pesados y con un bajo punto de fusión. Además, poseen una temperatura de recristalización muy próxima a la ambiente (por

Tabla 11.8. Designaciones de algunas superaleaciones de uso común.

Aleación	Número UNS	Composición (% en peso)										
		Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	Fe	C	Otros
Aleaciones base hierro de endurecimiento por solución sólida												
16-25-6		16.0	25.0		6.00					50.7	0.06	1.35 Mn
Aleaciones base cobalto de endurecimiento por solución sólida												
Haynes 25 (L-605)	R30605	20.0	10.0	50.0		15.0				3.0	0.10	1.5 Mn
Aleaciones base níquel de endurecimiento por solución sólida												
Hastelloy B	N10001	1.0 max	63.0	2.5 max	28.0					5.0	0.05 max	
Inconel 600	N06600	15.5	76.0							8.0	0.08	
Aleaciones base hierro de endurecimiento por precipitación												
Incoloy 903		0.1 max	38.0	15.0	0.1		3.0	1.4	0.7	41.0	0.04	
Aleaciones base cobalto de endurecimiento por precipitación												
Ar-213		19.0	0.5 max	65.0		4.5			3.5	0.5 max	0.17	6.5 Ta
Aleaciones base níquel de endurecimiento por precipitación												
Astroloy		15.0	56.5	15.0	5.25			3.5	4.4	<0.3	0.06	
Incoloy 901	N09901	12.5	42.5		6.0			2.7		36.2	0.10 max	
Inconel 706	N09706	16.0	41.5					1.75	0.2	37.5	0.03	2.9 (Nb+Ta)
Nimonic 80A	N07080	19.5	73.0	1.0				2.25	1.4	1.5	0.05	
Rene 41	N07041	19.0	55.0	11.0	10.0			3.1	1.5	<0.3	0.09	
Rene 95		14.0	61.0	8.0	3.5	3.5	3.5	2.9	3.5	<0.3	0.16	
Udimet 500	N07500	19.0	48.0	19.0	4.0			3.0	3.0	4.0 max	0.08	
Waspaloy	N07001	19.5	57.0	13.5	4.3			3.0	1.4	2.0 max	0.07	

Fuente: Datos de *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 3, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1980.

lo que no endurecen por acritud). Su dureza y resistencia mecánica son bastante bajas.

EL **cinc** es un metal blanco azulado, con red hcp, que presenta fluencia a temperatura ambiente. Es muy sensible a la corrosión electroquímica, y es atacado por la humedad. Se emplea en procesos de galvanizado de aceros (*véase* el Capítulo 19), para obtener latones y en pinturas (óxidos). Las aleaciones de cinc (que incorporan cobre y aluminio) son fácilmente moldeables debido a su baja temperatura de fusión y a la ausencia de reacción con los crisoles y matrices de acero. Estructuralmente se utilizan en piezas de automóvil, aunque su empleo en esta industria disminuye constantemente a causa del ahorro de peso que se obtiene con otros materiales.

El **plomo** fue desarrollado por sus propiedades químicas, no por las mecánicas (con una estructura fcc, es muy deformable con cargas bajas y presenta fluencia a temperatura ambiente). Es muy resistente al agua (las cañerías de plomo instaladas por los romanos en los baños públicos en Bath, Inglaterra, hace casi 2000 años todavía se usan). Es el metal que mejor resiste al ácido sulfúrico. Absorbe la radiación γ y β. Tiene una colabilidad excelente y se obtiene fácilmente por moldeo. Las aleaciones de plomo, que incorporan Sb, As, Sn, Ca o Te, son materiales versátiles y con durabilidad. Se emplean en baterías (aleado con calcio o antimonio), en aportes de soldadura (aleado con estaño), en elementos de protección contra la radiactividad, o en estructuras de control sonoro. La toxicidad del plomo restringe su aplicación y la de sus aleaciones.

EL **estaño**, metal que funde a 231 °C, es muy resistente a la corrosión ambiental (en condiciones atmosféricas ni siquiera pierde el brillo metálico) y a los ácidos orgánicos, por lo que en contacto con los alimentos no resulta tóxico. Es muy deformable en frío (por encima de 15 °C se tiene la fase β, tetragonal, dúctil), pudiendo obtenerse láminas muy delgadas, de hasta 0.0025 mm de espesor. Se utiliza en recubrimientos (estañado) sobre todo en el sector de la alimentación. Los elementos de aleación más importantes son el cobre, plomo y antimonio, que elevan las propiedades mecánicas. Las aleaciones de estaño también se emplean como materiales antifricción. Es un metal interesante para moldeo de precisión, por su baja temperatura de colada.

METALES REFRACTARIOS

En aplicaciones que requieran superar los 1000 °C es preciso recurrir a materiales con alto punto de fusión que mantengan sus propiedades a elevadas temperaturas. Los metales refractarios poseen una temperatura de fusión muy elevada, superior a los 2000 °C; con interés industrial deben destacarse el W, Mo, Ta, Nb y Re, pudiendo incluirse el cromo. Todos ellos presentan problemas difíciles de resolver. En primer lugar, su elevada densidad. En segundo lugar, se oxidan muy fácilmente por encima de 600 °C. Para mejorar la resistencia a oxidación se emplean revestimientos de cerámicos o platino (que deben soportar unos 1600 °C) o se alean con elementos como Cr, Si o Al. Además, excepto el Re, todos ellos poseen una red bcc, lo cual resulta un inconveniente ya que la red fcc tendría mejor comportamiento a alta temperatura. Finalmente, se trata de metales muy caros.

Los metales refractarios del grupo V B son dúctiles a temperatura ambiente. El **niobio** tiene una temperatura de fusión de 2468 °C. Se emplea para la captura de neutrones rápidos, por su baja sección eficaz. La difusividad del oxígeno en este metal es muy rápida, lo que disminuye muchísimo las propiedades mecánicas. Éstas pueden ser mejoradas añadiendo formadores de carburos, como el Zr (que además refuerza por dispersión de óxidos), y elementos que formen soluciones sólidas (Ta, Mo, W). Las aleaciones comerciales soportan 1400 °C sin revestimiento y hasta 2000 °C con revestimiento. El niobio tiene mejor resistencia específica que el **tántalo**, metal muy resistente a la corrosión, por lo que se emplea frecuentemente en la industria química.

Los refractarios del grupo VI B (Mo, W), con una elevada temperatura de transición dúctil-frágil (33 °C para el Mo y 343 °C en el caso del W), son frágiles a temperatura ambiente, aunque se comportan mejor a fluencia que los anteriores. El **molibdeno**, uno de los más abundantes, tiene buenas propiedades mecánicas, presentando la mejor resistencia específica y el mejor módulo elástico específico. Se refuerza a base de carburos, añadiendo Ti como aleante. Se oxida fácilmente y su óxido es muy volátil. Posee una excelente conductividad térmica. El **wolframio**, con una temperatura de fusión de 3410 °C y el mayor módulo elástico de todos los refractarios, no puede ser endurecido por solución sólida ni precipitación, por lo que se refuerza mediante dispersión de óxidos, fundamentalmente de torio.

OTROS METALES

La industria nuclear requiere elementos como el **uranio**, material radiactivo, que normalmente se emplea enriquecido. Es un metal muy reactivo, que se oxida con facilidad. Tiene tres transformaciones alotrópicas y experimenta grandes variaciones dimensionales. El material para las vainas de reactores nucleares debe ser compatible con el uranio, poseer una baja sección de captura nuclear, resistencia a la oxidación y a la corrosión, bajo coeficiente de expansión térmica y facilidad de extrusión. Actualmente se utilizan aleaciones de **circonio** con un porcentaje de estaño del 0.5 al 2.5 por ciento.

Los **metales preciosos** comprenden el oro, iridio, osmio, paladio, platino, rodio, rutenio y plata. Su excelente resistencia a la corrosión, junto con diversas propiedades derivadas, justifican el gran número de aplicaciones de elevado coste de estos metales y aleaciones. La circuitería de oro en la industria electrónica, varias aleaciones dentales y los recubrimimentos de platino en los convertidores catalíticos representan algunas de sus más conocidas aplicaciones.

En la Sección 11.1 se introdujeron las aleaciones férreas de solidificación rápida. La investigación y el desarrollo en este área es igualmente activo para el caso de las aleaciones no férreas. Se han desarrollado varias **aleaciones amorfas** base níquel con propiedades magnéticas sobresalientes. Las aleaciones de aluminio y titanio de solidificación rápida han demostrado mejores propiedades a temperaturas elevadas. El control de los precipitados de grano fino mediante la solidificación rápida es un factor importante para estos tipos de aleaciones de importancia en la industria aeroespacial.

11.3. ALEACIONES LIGERAS

La denominación «metales ligeros» se ha aplicado tradicionalmente al aluminio y al magnesio por emplearse frecuentemente para reducir el peso de diferentes componentes y estructuras. Del mismo modo, el titanio y el berilio han de incluirse en esta clasificación. Estos metales poseen densidades entre los 1.7 g/cm^3 del magnesio y los 4.5 g/cm^3 del titanio, frente a la densidad de 7.9 g/cm^3 del hierro o los 8.9 g/cm^3 del cobre. Esa reducción de peso se traduce en elevadas relaciones resistencia/peso y alta rigidez específica. En la Tabla 11.9 se presenta una comparación de las propiedades de los principales metales ligeros con el hierro.

Tabla 11.9. Comparación de diversas propiedades de los principales metales ligeros con las del hierro.

	Al	Mg	Ti	Be	Fe	Unidades
Red cristalina	fcc	hcp	bcc 882 °C hcp	bcc 1260 °C hcp	bcc 1392 °C fcc 911 °C bcc	
Densidad	2700	1700	4500	1850	7800	kg/m^3
T de fusión	660	650	1660	1278	1535	°C
T de ebullición	2467	1090	3287	2970	2750	°C
Calor específico	900	1025	520	1880	460	J/kg · K
Coef. dilatación	23.5	26	8.9	12	12	$\times 10^{-6}$/K
Conductividad témica	238	146	17	175	71	w/m · K
Conductividad eléctrica	64	38	4	42.5	17.5	%IACS
Resistencia eléctrica	0.0265	0.0445	0.42	0.04	0.097	
V óxido/V metal	1.3	0.8	1.75	1.7	2.2	
Resistencia a corrosión	Buena	Mala	Excelente	Buena	Regular	
Módulo de elasticidad	70	45	120	300	200	GPa
Resistencia a tracción	700	400	1400	850	1600	MPa
Peso estructural	5	4	7	2	10	
Rigidez de viga	8	20	3	110	1	
Potencial electroquímico	−1.7	−2.3	−1.6	−1.7	−0.4	V
Precio aproximado	6	12	600	1200	1	Euro/kg

Fuente: J. A. García Poggio y P. Tarín, diversos trabajos de investigación. Dpto. de Materiales y Producción Aeroespacial, ETSI Aeronáuticos, Universidad Politécnica de Madrid.

ALUMINIO Y ALEACIONES DE ALUMINIO

Características generales

El Al es el metal más abundante en la corteza terrestre. Sin embargo, hasta hace poco más de un siglo no se dispuso de los conocimientos químicos necesarios para reducir los compuestos en los que se presenta. En 1886, Hall en Estados Unidos y Héroult en Francia, desarrollaron de forma independiente el método de electrólisis de alúmina fundida. El mineral de partida es la bauxita, con un 40-50 por ciento de alúmina, además de sílice, óxidos de hierro y titanio, impurezas que no van a poder eliminarse y determinan la calidad del aluminio. La obtención del aluminio se puede dividir en dos etapas: el método Bayer, para la obtención de alúmina, y el método de Héroult-Hall, para la descomposición de la alúmina.

El aluminio tiene una densidad baja (2.7 g/cm^3), que elevan los elementos de aleación excepto el Mg y el Li. El coeficiente de dilatación es muy alto, y puede disminuirse con la ayuda de aleantes (Si, Ni, Fe). La conductividad térmica es muy elevada. El aluminio es un buen conductor eléctrico, pero los elementos de aleación van a empeorar siempre ese comportamiento, incluso cuando la conductividad eléctrica del aleante sea mayor; un efecto especialmente negativo lo proporcionan el Cr, Mn, V, Ti, Zr y Li. También son elevadas la absorbancia y la reflectancia (por lo que se usa en el control térmico de sistemas espaciales). El módulo elástico del aluminio es bastante bajo; el Li es el elemento más efectivo para aumentar la rigidez. La red fcc del aluminio le confiere una excelente capacidad de deformación. Sin embargo, el aluminio puro presenta muy baja dureza y resistencia, que se aumentarán por acritud, solución sólida y precipitación. Debido a estas características el aluminio puro no es un material estructural. Por el contrario, se usa para aplicaciones estéticas, y además tiene la ventaja de presentar un excelente comportamiento a corrosión. También se usa en aplicaciones de arquitectura e industria química; además de la aplicación doméstica del «papel de aluminio».

En la Tabla 11.10 se muestra la designación de los estados básicos de tratamiento de las aleaciones de aluminio, según la norma EN 515.

Endurecimiento por acritud

Al aumentar la deformación plástica, la variación de las propiedades mecánicas es importante para los primeros niveles de deformación; posteriormente, al continuar la acritud, el límite elástico o la resistencia no mejoran significativamente. Si a continuación se realiza un recocido (estado H2), se obtiene una mayor plasticidad para un nivel dado de resistencia del que se obtendría si ese nivel de resistencia se hubiese alcanzado únicamente mediante acritud. Las aleaciones Al-Mg en estado H1 presentan variación de propiedades con el tiempo, lo que se traduce en un ablandamiento en servicio. Para evitar este problema, el material debe ser sometido a un proceso de estabilizado (estado H3), provocando esa pérdida de propiedades mediante calentamiento posterior al proceso de acritud.

Tabla 11.10. Designación de estados de tratamiento de aleaciones de aluminio[a] (EN 515).

Estado de tratamiento	Definición
F	Bruto de fabricación.
O	Recocido.
H1	Acritud solamente.
H2	Acritud y recocido parcial.
H3	Acritud y estabilizado.
W	Tratamiento térmico de solución.
T1	Enfriamiento desde la conformación en caliente y maduración natural hasta la obtención de un estado de tratamiento prácticamente estable.
T2	Enfriamiento desde el conformado en caliente, acritud y maduración natural hasta la obtención de un estado de tratamiento prácticamente estable.
T3	Tratamiento de solución, acritud y maduración natural para la obtención de un estado prácticamente estable.
T4	Tratamiento de solución y maduración natural hasta la obtención de un estado prácticamente estable.
T5	Tratamiento de temple desde conformación en caliente y maduración artificial.
T6	Solución y maduración artificial.
T7	Solución y sobremaduración/estabilizado.
T79	Sobremaduración muy limitada.
T76	Sobremaduración limitada para obtener una resistencia a la tracción máxima compatible con una buena resistencia a corrosión por exfoliación.
T74	Sobremaduración limitada, intermedia entre los estados T73 y T76, de modo que se obtenga un nivel aceptable de resistencia a la tracción, de resistencia a la corrosión bajo tensión, de resistencia a la corrosión por exfoliación y de tenacidad de fractura.
T73	Sobremaduración completa de modo que se obtenga la mayor resistencia a corrosión bajo tensión.
T8	Solución, acritud y maduración artificial.
T9	Solución, maduración artificial y acritud.
TX51	Para planchas y redondos laminados, tracción controlada con deformación permanente entre el 1 y el 3 por ciento sin enderezado posterior.
TX52	Deformación plástica del 1 al 5 por ciento obtenida por esfuerzos de compresión.
TX54	Eliminación de tensiones por combinación de tracción y compresión, en piezas matrizadas por confinamiento en frío en la matriz de acabado.

[a] Designación general de una aleación: XXXX-Tratamiento, donde XXXX son las cifras que corresponden a la aleación según la Tabla 11.11 (por ejemplo, 2024-T4).

Endurecimiento por precipitación

Como se indicó en la Sección 10.4, el aluminio puede someterse a tratamientos de **bonificado** (solución y maduración posterior) para incrementar su límite elástico y resistencia, aprovechando el hecho de que algunos elementos, como Cu, Li, Mg, Mn, Si, Zn y Ag, presentan un cambio de solubilidad en el aluminio en función de la temperatura, no disolviéndose prácticamente a temperatura ambiente y sí a temperaturas elevadas. En el proceso de **solución**, durante el que se pretende disolver y retener en la red la mayor cantidad posible de aleante, es preciso prestar atención a la temperatura de tratamiento, suficientemente alta para que puedan disolverse los elementos de aleación, pero sin alcanzar la temperatura de fusión de ciertas zonas del material, fundamentalmente en bordes de grano, lo que se conoce como **quemado**. El quemado supone la inutilización de la pieza para el servicio, pues favorece la corrosión intergranular, disminuye la tenacidad de la aleación, desciende la resistencia mecánica, y puede dar lugar a la formación de grietas, con el consecuente empeoramiento a fatiga. En la Figura 11.2 se muestra la microestructura típica de una aleación que ha sufrido quemado. Por otra parte, el tiempo de permanencia a la temperatura seleccionada debe ser suficiente para disolver y homogeneizar, y la velocidad de enfriamiento debe ser lo bastante elevada para retener en solución todos los aleantes (aunque no excesiva para no producir grandes tensiones residuales de temple), evitando la precipitación, sobre todo en borde de grano, lo que conllevaría menores propiedades y mayor susceptibilidad a la corrosión intergranular.

La **maduración** persigue la precipitación del exceso de aleante existente en la solución sólida sobresaturada. Debe realizarse de tal modo que se obtengan precipitados del tipo, tamaño y distribución idóneos para optimizar las propiedades. El esquema general de la descomposición de la solución sólida sobresaturada consiste en la formación de precipitados coherentes (zonas G. P., según se vio en la Sección 10.4), precipitados semicoherentes y precipitados incoherentes (la situación más estable y de menor dureza). La maduración **natural** tiene lugar de manera espontánea a temperatura ambiente. La cinética será más o menos rápida dependiendo

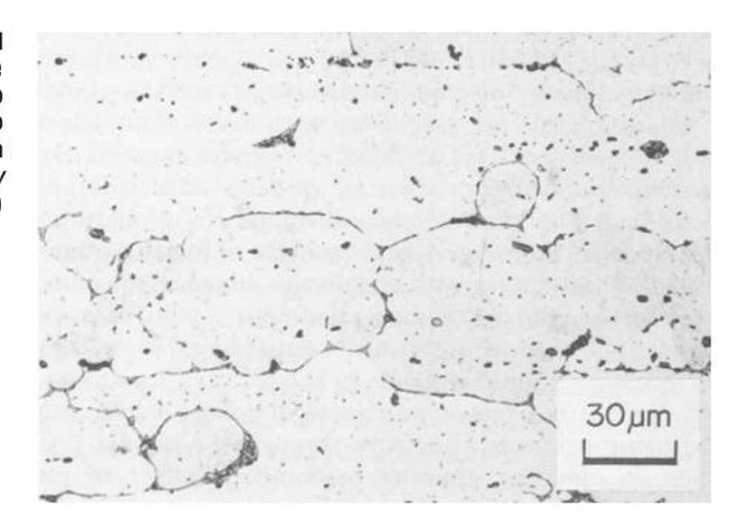


Figura 11.2. Microestructura correspondiente al quemado de una aleación de aluminio, en la que se muestra la fusión a lo largo de bordes de grano provocada por un calentamiento excesivamente alto durante el tratamiento de solución en una aleación Al-Cu-Mg. (De Polmear, I. J., *Light Alloys—Metallurgy of the light metals*, 3rd ed., Arnold, London, 1995.)

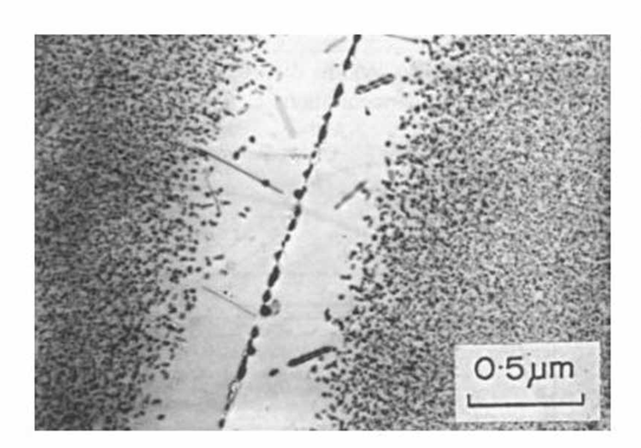


Figura 11.3. Zonas libres de precipitado a ambos lados de un borde de grano en una aleación Al−4Zn−3Mg, madurada durante 24 horas a 150 °C. (De Polmear, I. J., *J. Australian Inst. Met. 17*, 1, 1972.)

de la composición, pero suele ser lenta y sólo permite la formación de zonas G. P. La variación de las propiedades es asintótica. La maduración **artificial** consiste en un calentamiento con la combinación adecuada de temperatura y tiempo par obtener una distribución óptima de precipitados desde el punto de vista del endurecimiento.

Por otra parte, se define la **temperatura de «solvus»** de un determinado precipitado como aquella por encima de la cual, al descomponer la solución sólida, ya no se forma el tipo de precipitado considerado. El **recocido** consiste en realizar el tratamiento a temperaturas a las que sólo se forman precipitados de tipo incoherente.

Las **zonas libres de precipitado** (PFZ) se forman junto a los bordes de grano, al descomponerse la solución sólida, debido a la insuficiente concentración de vacantes retenidas (absorbidas por los bordes de grano) y la insuficiente sobresaturación de soluto, por haber emigrado al borde de grano, donde forma precipitados grandes e incoherentes. Queda una franja próxima al borde de grano en la que no existen precipitados (*véase* la Figura 11.3), y esta estructura favorece la rotura intergranular y disminuye la tenacidad, además de influir negativamente en caso de corrosión intercristalina y bajo tensión.

Protección del aluminio

El aluminio es un metal muy reactivo, que reacciona espontáneamente con el oxígeno atmosférico, formando una capa superficial de óxido que recubre la pieza y que es capaz de proteger al material frente a muchos ambientes, siendo estable incluso en soluciones acuosas para pH entre 4 y 8. Cuando en el aluminio hay presentes elementos aleantes, el comportamiento de la capa de óxido se modifica. El recubrimiento puede presentar fallos locales que favorecen el ataque corrosivo. El aluminio puede sufrir procesos de corrosión uniforme, corrosión por picaduras, corrosión intercristalina, corrosión por aireación diferencial, corrosión por exfoliación, corrosión bacteriológica, corrosión galvánica y corrosión bajo tensión.

El **anodizado** desarrolla artificialmente, mediante una oxidación electrolítica, el espesor de la capa de óxido, con el fin de mejorar la resistencia a corrosión. El recubrimiento que se forma, consta de dos zonas muy diferentes: una capa

barrera, en contacto con el metal, muy fina y aislante eléctricamente, y una capa porosa, al exterior, de óxido de aluminio anhidro, con una estructura celular hexagonal y un poro central que penetra hasta la capa barrera. Los procesos electrolíticos más utilizados son el anodizado sulfúrico, el crómico (con un mejor comportamiento a fatiga por formarse una capa más flexible y menos dura) y el fosfórico. Entre los posibles beneficios del anodizado, aparte de mejorar la resistencia a la corrosión, están el aumento de la adherencia de recubrimientos orgánicos, mejorar la resistencia de uniones adhesivas, mejorar la resistencia a la abrasión y desgaste, mejorar el aspecto estético (la capa anódica admite coloración), y proporcionar aislamiento eléctrico.

La presencia de poros en la capa anódica hace que el comportamiento a corrosión pueda mejorarse mediante el proceso de **sellado**, que consiste en hidratar, mediante inmersión en agua caliente desionizada y con un pH ligeramente ácido, la capa de alúmina, de manera que aumente su volumen cerrando los poros. El sellado también reduce la resistencia a la abrasión, disminuye la adhesión de recubrimientos orgánicos, reduce la resistencia de uniones adhesivas y empeora el comportamiento a fatiga.

Los **recubrimientos de conversión** son recubrimientos inorgánicos en los que se transforma la capa de alúmina original en otra capa algo más gruesa de un óxido con una composición más compleja, que tiene mejores propiedades a fatiga.

Finalmente, el **plaqueado** consiste en recubrir la aleación con otra más electronegativa que la proteja contra la corrosión. Como plaqueante se emplea aluminio puro o aleaciones especiales de aluminio. El plaqueado se realiza mediante laminación conjunta en caliente del material a plaquear entre dos delgadas chapas de aleación plaqueante. El resultado es una unión excelente, con difusión y formación de granos a través de la entrecara. La realización de tratamientos térmicos posteriores obliga a tomar precauciones para evitar la difusión de aleantes a la capa superficial, que destruiría el efecto protector. Además, el plaqueado influye negativamente sobre la vida a fatiga, ya que la capa que recubre la aleación es blanda.

Aleaciones de Al para forja

En la Tabla 11.11 se muestra el sistema de designación numérica de las aleaciones de aluminio para forja, para las que se emplea una designación de cuatro dígitos, de la forma EN AW-XXXX.

La microestructura de una aleación de forja está constituida en principio por una matriz de solución sólida de aluminio. También existirán otros tipos de fases formadas durante la solidificación (eutécticas de bajo punto de fusión y fases intermetálicas con Fe y Si, perjudiciales para la aleación), además de precipitados (formados durante el tratamiento térmico) y dispersoides (fases dispersas o precipitadas en el interior de los cristales de aluminio, con un tamaño de 0.05 a 0.5 μm, formados principalmente por Mn, Cr y Zr; estos dispersoides precipitan durante el calentamiento a temperatura elevada cuando se está formando el lingote; endurecen modestamente, actúan como antirrecristalizantes y contribuyen a homogeneizar la deformación plástica).

Tabla 11.11. Designación de las aleaciones de aluminio para forja.

Cifras	Principal(es) elemento(s) de aleación
1XXX	Ninguno ($\geqslant$ 99.00% Al)
2XXX	Cu
3XXX	Mn
4XXX	Si
5XXX	Mg
6XXX	Mg y Si
7XXX	Zn
8XXX	Otros elementos

Fuente: Datos de *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 2, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1979.

Hay que distinguir dos grupos de aleaciones de aluminio para forja, las aleaciones no tratables térmicamente y las aleaciones tratables témicamente. Las ***aleaciones de aluminio no tratables térmicamente*** endurecen fundamentalmente por acritud. En las *aleaciones Al-Mn* (serie 3000), la adición de un 1-1.5 por ciento de manganeso al aluminio mejora la resistencia mecánica, manteniendo un excelente comportamiento a corrosión y una alta ductilidad, favorecida por la precipitación de dispersoides ricos en manganeso, que proporcionan además un endurecimiento adicional. Este tipo de aleaciones son de gran importancia económica. Su principal aplicación es para latas de bebida por su poco peso y ser fácilmente reciclables. Las *aleaciones Al-Mg* (serie 5000) tienen escasa respuesta ante tratamientos térmicos, a pesar de la gran variación de solubilidad del magnesio en aluminio con la temperatura (*véase* la Figura 9.28), por formarse precipitados poco endurecedores. El magnesio endurece por solución sólida y mejora el comportamiento a corrosión, sobre todo en ambientes marinos. No se usan aleaciones con un porcentaje de magnesio superior al 5.5 por ciento en peso. Estas aleaciones se emplean mayoritariamente en la industria química, aplicaciones marinas y criogénicas.

Las ***aleaciones de aluminio tratables térmicamente*** proporcionan las mayores prestaciones alcanzables con este material. Las *aleaciones Al-Cu* también se denominan duraluminios (*véase* el diagrama de fases en la Figura 9.27); normalmente se añaden Mg y Si para elevar la resistencia. En estas aleaciones la maduración natural es muy lenta. El cobre forma precipitados endurecedores (si bien deteriora el comportamiento a corrosión), y el magnesio participa en la formación de precipitados y acelera el proceso de descomposición de la solución sólida. El silicio contribuye a la formación de precipitados, pero caso de formar fases intermetálicas deteriora la tenacidad (como el hierro). El manganeso forma dispersoides. El níquel mejora el comportamiento mecánico a temperatura elevada, y el Ti, Zr y V son afinantes de grano. Estas aleaciones se emplean en la industria aeronáutica bien en remaches, bien en elementos estructurales (como el extradós del ala). Son importantes las aleaciones 2014, 2024 y 2618.

Las *aleaciones Al-Mg-Si* (serie 6000) son tratables térmicamente gracias a la formación de un compuesto intermetálico que se comporta como un único componente, con un diagrama pseudobinario Al-$SiMg_2$, en el que se observa gran variación de la solubilidad con la temperatura. La maduración natural es débil, por lo que se recurre a la maduración artificial. Pueden realizarse temples en prensa (desde la extrusión). Estas aleaciones poseen propiedades mecánicas intermedias (mejorables con la adición de cobre, aunque empeora el comportamiento a corrosión), buena forjabilidad y facilidad de extrusión (tanto mejor cuanto menor es la resistencia), buena soldabilidad y buen comportamiento a corrosión. Cuando se precisa que la pieza final sea fácilmente mecanizable, se suele añadir Pb y Bi. Las aleaciones de la serie 6000 encuentran su aplicación más corriente en carpintería de aluminio (ventanas, puertas, larguerillos, etc.) y en arquitectura.

En las *aleaciones Al-Zn* (serie 7000), la presencia de magnesio es imprescindible para que se pueda producir la precipitación (son, por tanto, sistemas Al-Zn-Mg). El cobre en estas aleaciones incrementa las propiedades mecánicas, tiende a empeorar el comportamiento a corrosión general, pero mejora la corrosión bajo tensión. El cromo es el formador de dispersoides más importante en este sistema, y mejora el comportamiento a corrosión general y bajo tensión. En las aleaciones de última generación, el circonio está sustituyendo al Cr y al Mn como formador de dispersoides y antirrecristalizante, y se usa como afinante de grano. Las aleaciones Al-Zn-Mg se emplean para soldar. Las aleaciones Al-Zn-Mg-Cu, de alta resistencia, presentan altísimos límite elástico y resistencia en estado T6, pero su desarrollo se vio frenado por la gran susceptibilidad que presentaban a la corrosión bajo tensiones. Para poder utilizar estas aleaciones en aplicaciones aeronáuticas (la 7075 se utiliza, por ejemplo, en el intradós del ala) era preciso mejorar la tenacidad, el comportamiento a fatiga y en corrosión bajo tensión. Para conseguir esto se desarrollaron nuevos tratamientos como el T76 y el T73 (sobremaduración), que mejoran la corrosión bajo tensión y a exfoliación, aunque conlleven una cierta pérdida de dureza y resistencia. Posteriormente se desarrollaron tratamientos RR, de reversión (redisolución parcial de precipitados) y remaduración (nueva precipitación), que mejoran los resultados en gran medida.

El desarrollo de las *aleaciones Al-Li* ha estado centrado en el sector aeroespacial. El objetivo era lograr aleaciones con un mayor módulo elástico (la adición de Li eleva el módulo elástico del aluminio, hasta un 6 por ciento por cada 1 por ciento de litio), menor densidad que las aleaciones convencionales (el litio es el metal más ligero con una densidad de 0.53 g/cm^3), y unas características mecánicas capaces de igualar a las aleaciones de alta resistencia (7075-T6), las aleaciones de resistencia media (2014-T6, 7075-T73) y las aleaciones con tolerancia al daño (2024-T3). Los problemas del control de las impurezas, el coste del litio, y la dificultad de su colada y del conformado en caliente, son las causas que encarecen notablemente las aleaciones Al-Li.

Aleaciones de aluminio para moldeo

Las *aleaciones Al-Si* son las aleaciones de aluminio para moldeo más utilizadas actualmente. El diagrama Al-Si (Figura 9.13) presenta una eutéctica para el 12

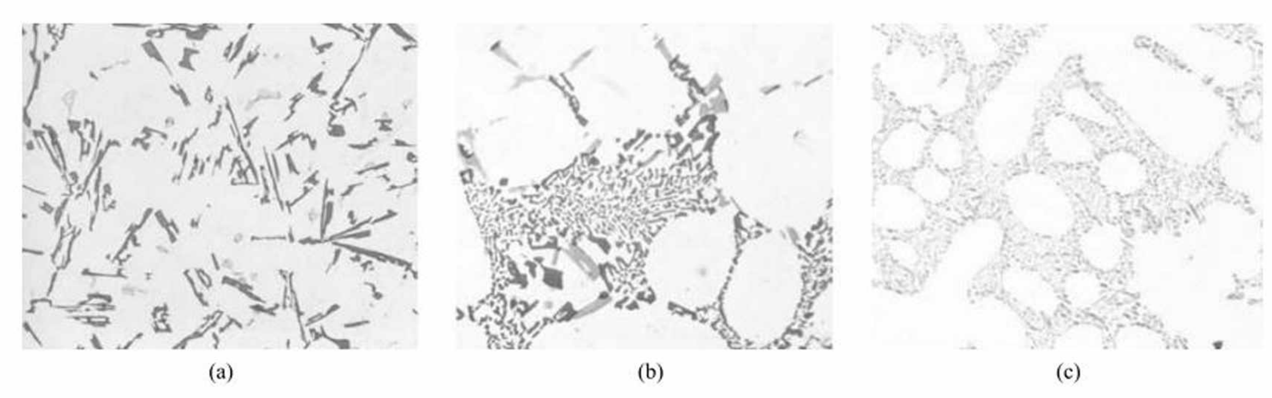


Figura 11.4. (a) Microestructura de una aleación de aluminio 355 – F obtenida por moldeo a la cera perdida sin modificar, 250 ×, en la que se observan grandes placas de silicio de color oscuro en una matriz de aluminio-silicio. (b) La misma aleación anterior, 250 ×, modificada con estroncio, mostrando que las partículas de silicio son de menor tamaño y con aristas menos vivas. (c) Aleación 356 – F moldeada en arena, modificada con sodio, 100 ×. (De *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 9, *Metallography and microstructures*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1985.)

por ciento de Si, que solidifica a 577 ºC. La moldeabilidad que presentan es de buena a excelente. El aumento del porcentaje en silicio mejora la fluidez, disminuye el riesgo de agrietabilidad, reduce el coeficiente de dilatación en estado sólido, y aumenta la dureza y la resistencia, empeorando la ductilidad y la tenacidad. La estructura normal de la eutéctica está constituida por placas de silicio en matriz de Al, que hacen frágil la aleación (tanto más cuanto más basta es la estructura). La *modificación* es un proceso mediante el cual se sustituye la estructura de placas por otra fibrosa, mucho menos agresiva desde el punto de vista de la fragilidad. El proceso consiste en la adición al metal líquido de elementos modificadores. La modificación clásica se realiza con la adición de sodio (0.005-0.015 por ciento). Actualmente se realiza la modificación con estroncio (0.03-0.05 por ciento). En la Figura 11.4 se muestran microestructuras de aleaciones Al-Si sin modificar y modificadas.

Otras aleaciones de aluminio para moldeo son las *aleaciones Al-Si-Mg* (aleaciones hipereutécticas con 0.3-0.7 por ciento de Mg, que hace que las aleaciones Al-Si sean tratables térmicamente, mejorando la resistencia y el límite elástico), las *aleaciones Al-Sn* (con un extraordinario comportamiento antifricción que las hace utilizables para cojinetes), las *aleaciones Al-Cu* (de escasa importancia en la actualidad) o las *aleaciones Al-Si-Cu-(X)*.

EJEMPLO 11.3

Al rediseñar un automóvil para un nuevo modelo anual, se reemplazan 25 kg de piezas fabricadas con acero convencional por piezas de las mismas dimensiones fabricadas con aleaciones de aluminio. Calcúlense los ahorros de masa que resultan para el nuevo modelo, aproximando las densidades de las aleaciones por las correspondientes al Fe y Al, respectivamente.

SOLUCIÓN

Del Apéndice 1, $\rho_{Fe} = 7.87$ g/cm^3 y $\rho_{Al} = 2.70$ g/cm^3. El volumen de las piezas de acero reemplazadas sería:

$$V = \frac{m_{Fe}}{\rho_{Fe}} = \frac{25 \text{ kg}}{7.87 \text{ g/cm}^3} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 3.21 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

La masa de las nuevas piezas de aluminio sería

$$m_{Al} = \rho_{Al} V_{Al} = 2.70 \text{ g/cm}^3 \times 3.21 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 8.65 \text{ kg}$$

El ahorro masa resultante es, por lo tanto,

$$m_{Fe} - m_{Al} = 25 \text{ kg} - 8.65 \text{ kg} = 16.3 \text{ kg}.$$

EJEMPLO 11.4

La dureza de una aleación de aluminio 2024 sometida a un tratamiento térmico de solución y maduración artificial, es inferior a la prevista inicialmente. Coméntense los principales errores de tratamiento que pueden haber conducido a esta situación.

SOLUCIÓN

El error puede haberse cometido durante el proceso de solución, bien porque la temperatura o el tiempo de calentamiento han sido insuficientes (y no se disolvió todo el aleante previsto) o bien porque el enfriamiento no fue lo suficientemente rápido y parte del aleante no quedó retenida en solución sólida.

Igualmente, es posible que haya habido un error durante el proceso de maduración. O bien la temperatura fue excesivamente alta o excesivamente baja para el tiempo de tratamiento (y no se habría obtenido la distribución óptima de precipitados), o bien el tiempo de tratamiento fue corto o excesivamente largo para la temperatura de tratamiento seleccionada.

PROBLEMA 11.3

Un motivo común para la selección de aleaciones no férreas es su baja densidad comparada con las de los aceros estructurales. La densidad de un aleación puede aproximarse por la media ponderada de las densidades de los elementos constituyentes. Calcúlense de esta manera las densidades de las aleaciones de aluminio de la Tabla 6.1.

PROBLEMA 11.4

La dureza de una aleación de aluminio 7075 sometida a un tratamiento térmico T73 es superior a la prevista inicialmente. Coméntense los principales errores de tratamiento que pueden haber conducido a esta situación y las posibles consecuencias en servicio.

MAGNESIO Y ALEACIONES DE MAGNESIO

El magnesio es el tercer metal más abundante en la corteza terrestre (tras el aluminio y el hierro) y el metal estructural más ligero (1.7 g/cm^3). Fue aislado por primera vez en 1808 por reducción electroquímica de la magnesia (MgO). La principal fuente de magnesio en la actualidad es el agua de mar, seguida de la dolomía ($CO_3Mg \cdot CO_3Ca$) y la magnesita (CO_3Mg). La *obtención* del Mg se realiza mediante dos procesos básicos diferentes: electrólisis del Cl_2Mg o reducción térmica del MgO. La pureza habitual obtenida en estos procesos es del 99.5 por ciento. Pero existe la posibilidad de obtener inclusiones de Cl_2Mg y ClK, perjudiciales para el comportamiento a corrosión, e impurezas de Fe, Ni y Cu, por lo que es necesaria la utilización de métodos de refino para obtener magnesio de mayor pureza.

El magnesio posee bajas temperaturas de fusión (650 °C) y ebullición (1100 °C), así como un gran coeficiente de dilatación y un elevado calor específico. La buena conductividad térmica y eléctrica es deteriorada por los elementos de aleación. Cristaliza en una red hexagonal compacta, lo que justifica su fragilidad. La posibilidad de maclado ayuda a que la deformación plástica sea algo más coherente y homogénea. A alta temperatura su comportamiento es parecido al de metales con red fcc, por lo que los procesos de extrusión, forja y laminación se realizan a 350-500 °C. Por otra parte, posee el módulo elástico más bajo de todos los metales estructurales (45 GPa), si bien la rigidez relativa es muy alta. Además, las aleaciones de magnesio son fáciles de mecanizar.

La realización de un proceso de *afino de grano*, en las aleaciones de magnesio, es fundamental para disminuir los problemas de rotura frágil por falta de plasticidad. Los procesos por los que se consigue el afino son variables. Si la aleación contiene aluminio, se añaden al metal líquido elementos volátiles con carbono. En las aleaciones sin aluminio se añade Zr para afinar, que actúa como nucleante. En las aleaciones con aluminio no puede utilizarse el Zr como afinante porque reaccionan entre sí formando compuestos intermetálicos.

La *fusión* del magnesio se realiza en crisoles de acero o fundición. Las aleaciones de magnesio tienen en general buena fluidez, si bien experimentan una gran contracción durante la solidificación, pudiendo aparecer rechupes. El magnesio forma espontáneamente, incluso en ausencia de humedad, una capa exterior de MgO, discontinua y compacta, por lo que no es protectora. La velocidad de oxidación del magnesio líquido aumenta con la temperatura y además tiene el inconveniente de que la capa de óxido sobre la superficie líquida, no sólo no protege, sino que acelera la oxidación. Hay dos formas de tratar de proteger al metal de la oxidación: mediante fundentes o mediante una atmósfera protectora. Aparte del moldeo, en las aleaciones de magnesio también se aplican procesos como el «squeeze casting» y el procesado semisólido.

El hidrógeno es el único gas que se disuelve en el magnesio líquido, disminuyendo su solubilidad durante la solidificación, lo que hace que exista el riesgo de porosidad en las piezas finales. Las aleaciones Mg-Al y Mg-Al-Zn se desgasifican burbujeando Cl_2, lo que produce contaminación medioambiental. En las aleaciones con Zr, este aleante elimina el H_2 por la formación de ZrH_2, por lo que no es necesario realizar una desgasificación.

En cuanto a la *corrosión*, el magnesio es un metal muy reactivo y su potencial electroquímico es muy negativo, de modo que tiene un comportamiento anódico respecto de la mayoría de los metales y aleaciones (lo que permite su utilización como ánodo de sacrificio en cascos de buques, tuberías de acero, etc.). El magnesio es fácilmente atacado por ácidos. El ataque por corrosión de las piezas de magnesio se ve anormalmente acelerado en el caso de presencia de iones cloruro, sulfuro o nitrato en soluciones acuosas, o presencia de impurezas de Fe, Ni, Co y Cu. Para mejorar el comportamiento pueden añadirse Mn, Zr, Y o tierras raras. En cualquier caso, el magnesio no tiene tendencia a la corrosión intercristalina porque el borde de grano es catódico respecto del centro. La protección superficial de las piezas supone realizar tratamientos de anodizado (con fluoruro o electrolítico) y de conversión, junto a la aplicación de recubrimientos de pintura.

Respecto a los **tratamientos térmicos** de las aleaciones de magnesio, los procesos y nomenclatura utilizados son análogos a los de las aleaciones de Al (T4, T5, T6, T7), aunque la mejora de las propiedades que se logra es inferior a la del aluminio. El magnesio endurece por solución sólida, y por precipitación mediante solución y posterior maduración. Durante la solución hay que tener precaución con la posible fusión de eutécticas y el riesgo de crecimiento de grano, y ha de realizarse en atmósferas protectoras para evitar una excesiva oxidación que deterioraría la resistencia y minimizar el riesgo de incendio de las piezas. El magnesio también puede ser endurecido por acritud, pero con las limitaciones provocadas por su red cristalina, y posteriormente puede ser sometido a recocido contra acritud.

El magnesio metal, debido a sus características, no se utiliza más que como ánodo de sacrificio. Sin embargo, sus aleaciones sí tienen más aplicaciones. Las aleaciones de magnesio se utilizaron hasta los años 60 en el ámbito aeroespacial, siendo importante el descenso desde entonces como elemento estructural y quedando reducido su uso a motores y helicópteros. Las aplicaciones en automoción han ido en aumento por el ahorro de peso y menor consumo.

Entre las **aleaciones de magnesio para moldeo** deben señalarse las *aleaciones Mg-Al*, las más utilizadas, que en moldeo presentan buena fluidez y tendencia a formación de microrrechupes, además de riesgo de agrietamiento en caliente. Durante la solidificación se produce una notable segregación del aluminio, y si el contenido es superior al 8 por ciento pueden deteriorarse la ductilidad y la tenacidad. La adición de Zn por debajo del 3 por ciento mejora la resistencia. Las **aleaciones Mg-Al** tienen buen comportamiento a temperaturas inferiores a los 100°C. Para tener buenos comportamientos a altas temperaturas se añade Si. Las *aleaciones Mg-Zn* en las que el cinc presenta una solubilidad máxima del 6.2 por ciento, endurecen por precipitación. La fluidez es buena (mejorable añadiendo tierras raras), aunque puede haber problemas de fragilidad de contracción. La realización de tratamientos T5 consigue notables niveles de resistencia y límite elástico a temperatura ambiente. Las *aleaciones Mg-tierras raras* poseen diagramas binarios de tipo eutéctico, con variación de solubilidad con la temperatura y márgenes de solidificación pequeños, por lo que resultan adecuadas para moldeo y son tratables térmicamente. Así mismo, tienen buen comportamiento a fluencia hasta 250°C. Las propiedades mecánicas que se consiguen son moderadas a temperatura ambiente, pero pueden mejorarse con la adición de Zn, al igual que en las *aleaciones*

Mg-Th, que son excelentes a elevada temperatura (hasta 350 °C) y permiten obtener piezas moldeadas de gran calidad, si bien su utilización es muy restringida en la actualidad ya que el Th es muy reactivo y presenta problemas medioambientales y de manipulación. Las *aleaciones Mg-Ag* están dejando de utilizarse en favor de las *aleaciones Mg-Y*, aleaciones modernas que han surgido como una alternativa a la utilización del Th, difíciles de producir pero que conducen a materiales con buena moldeabilidad, y buena respuesta a tratamientos térmicos. Combinadas con tierras raras se alcanzan buenas propiedades a temperatura ambiente y en caliente hasta 250-300 °C, y finalmente se mejora la resistencia a corrosión.

Las **aleaciones de magnesio para forja** no se utilizan en la actualidad por los problemas de deformabilidad. Las únicas aleaciones con unas mejores condiciones para la forja son las Mg-Li, en las que contenidos en Li superiores al 11 por ciento transforman la red hexagonal del magnesio en una bcc, con mayor aptitud para el conformado.

TITANIO Y ALEACIONES DE TITANIO

Características generales

En 1794 se descubrió este metal en el rutilo (TiO_2) y fue denominado titanio por el color del óxido (de *títanos*, tierra blanca). Es el noveno elemento y el cuarto metal más abundante en la corteza terrestre. Las fuentes normales para la obtención del Ti son el rutilo y la ilmenita. Sólo el 5-10 por ciento del Ti obtenido se transforma en metal; el resto se emplea fundamentalmente como pigmento de pinturas (50 por ciento) y en la industria del papel.

El principal problema del titanio es que su extracción no es económica. En 1925, A. E. Van Arkel obtuvo titanio de alta pureza por disociación del yoduro (método que hoy en día se utiliza para purificar el titanio). En 1937, W. Kroll publicó el procedimiento industrial actual de obtención de titanio por reducción con magnesio del Cl_4Ti (obtenido a su vez por cloración del TiO_2 a 800 °C en presencia de carbono). Se obtiene una esponja de titanio impuro, que se purifica y compacta para formar un electrodo que se funde en vacío, se realiza la adición de aleantes, y se procede a una segunda fusión (e incluso una tercera) para aumentar la pureza y la homogeneidad del lingote.

Todavía hoy el 80 por ciento del uso del Ti es aeroespacial (motores, rotores de helicópteros, recipientes criogénicos de altas presiones de los cohetes, remaches), a pesar de que su empleo se ha extendido a otros campos como la industria química y alimentaria, la explotación energética, los implantes médicos (por su biocompatibilidad), vehículos de transporte, en la arquitectura (exteriores de edificios), estructuras metálicas en ambientes marinos, y artículos como herramientas, gafas, llaveros, relojes, etc.

El titanio posee baja densidad, alta temperatura de fusión, bajo calor específico y conductividad térmica (la menor de todos los metales), y bajo coeficiente de dilatación. Es ligeramente paramagnético. Los ciclos térmicos pueden provocar cambios dimensionales importantes. El titanio experimenta transformaciones alotrópi-

cas, que permiten realizar tratamientos con transformación total. A temperaturas por debajo de 882 °C es estable la fase α, hcp, con gran tendencia a adquirir textura, que se caracteriza por su alta resistencia (incluso a alta temperatura) y baja plasticidad, baja resistencia a la corrosión, buen comportamiento en fluencia, mayor rigidez, y buena soldabilidad y maquinabilidad. A alta temperatura es estable la fase β, bcc, más deformable, con peor resistencia a la corrosión, peor comportamiento a alta temperatura y en fluencia, menor módulo elástico, mal comportamiento a baja temperatura (por su temperatura de transición dúctil-frágil), mala soldabilidad y maquinabilidad, y buena templabilidad. El titanio es un metal de transición y su estructura electrónica tiene niveles incompletos, lo que facilita la formación de soluciones sólidas por sustitución (con diferencias en diámetros de hasta el 20 por ciento) y por inserción, lo que permite incrementar el límite elástico y la resistencia inicialmente bajos del titanio puro.

El titanio posee una alta reactividad superficial, lo que provoca que se contamine por contacto con otros materiales. También es alta la reactividad con el oxígeno (es un material pirofórico). Esta afinidad origina la rápida formación de una capa superficial de óxido muy impermeable y por lo tanto protectora, así frente a la oxidación como frente a la corrosión, comportamiento incluso superior al del aluminio y acero inoxidable (el comportamiento frente a la oxidación en caliente es óptimo siempre que no se rebasen los 500 °C). Es posible mejorar el comportamiento a corrosión mediante anodizado, mediante aleaciones catódicas (con metales nobles), con pequeñas adiciones de molibdeno para mejorar la pasividad, o con recubrimientos (de platino o refractarios). El titanio también posee afinidad de disolución con el hidrógeno, el nitrógeno y el carbono, lo que es causa de fragilidad, y obliga a que los tratamientos térmicos se realicen en cámaras de atmósfera inerte. De hecho, se definen las aleaciones ELI (*Extra Low Intersticial*), de bajo contenido en elementos intersticiales, en las que se consigue mayor plasticidad relativa y que pueden usarse en aplicaciones criogénicas.

El titanio y sus aleaciones pueden obtenerse mediante moldeo, algo problemático por la gran afinidad del líquido con el oxígeno, nitrógeno e hidrógeno (lo que obliga a la utilización de cámaras de vacío), por la reactividad del titanio con los moldes, por el elevado punto de fusión del titanio, que hace necesaria la utilización de moldes de grafito o recurrir al moldeo a la cera perdida, y por su baja conductividad. También mediante pulvimetalurgia (puede incluso obtenerse titanio amorfo), obteniéndose piezas con buen acabado superficial y sin segregación ni textura, aunque la porosidad deteriora el comportamiento mecánico y a corrosión, y las propiedades obtenidas se pueden considerar intermedias entre las de moldeo y las de forja. Por su parte, la forja de las aleaciones de titanio es un proceso común, aunque no exento de dificultades, mayores en la forja en frío que en caliente por el tipo de red, aumentando la dificultad a medida que aumenta la cantidad de fase α. El titanio también presenta superplasticidad.

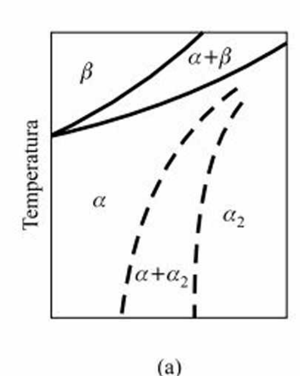
El titanio posee bajo módulo elástico, poca aptitud para el mecanizado (es preferible recurrir al fresado químico o el haz de láser para evitar problemas) y una soldabilidad intermedia (no se puede utilizar la soldadura oxiacetilénica, y la buena soldabilidad se limita a las aleaciones tipo α o con menos de un 20 por ciento de fase β); pueden realizarse procesos de soldadura por difusión o soldadura fuerte.

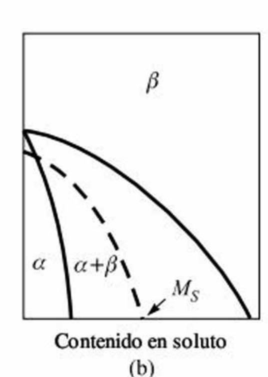
Aleaciones de titanio

El titanio presenta facilidad para disolver por sustitución o inserción otros elementos (además de formar compuestos con enlace iónico o covalente). Los elementos se disuelven estabilizando alguna de las dos fases alotrópicas del titanio, y la distinta solubilidad en esas fases está relacionada con el tipo de red del soluto, y con el número de electrones de valencia. En la Figura 11.5 pueden verse los diagramas de fases típicos de las aleaciones de titanio. Los elementos con menos de cuatro electrones de valencia son estabilizadores de la fase α (Al, Ga, N, O, Sc, C, Ge, B, La, Ce y otras tierras raras), elevan la temperatura de transformación alotrópica (Figura 11.5a) y aumentan notablemente la resistencia del Ti, disminuyendo la plasticidad y la tenacidad de fractura; además, estos elementos suelen provocar la formación de fases intermedias ordenadas del tipo Ti_aX_b, que son duras y frágiles. Los elementos con cuatro electrones de valencia (Zr, Sn, Si, y Hf) se consideran neutros. La adición de estos elementos aumenta la resistencia del Ti, tanto en la fase α como de la β. También se consideran neutros los elementos insolubles como el Y y el Th, que pueden formar dispersoides. Finalmente, aquellos elementos con más de cuatro electrones de valencia se denominan estabilizadores de la fase β. Suelen ser metales de transición, como el Mo, V, Nb, Ta, Cr, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, o el intersticial H. Se clasifican en dos grupos: los β-isomorfos, que responden a diagramas de fase del tipo del de la Figura 11.5b, y los que forman diagramas del tipo β-eutectoide (Figura 11.5c).

Las aleaciones industriales de titanio son multicomponente, con mezcla de estabilizadores de α, de β y neutros. Las aleaciones finales se clasifican en función la estructura que pueden presentar, de modo estable, a temperatura ambiente. El tipo de aleación resultante dependerá de las cantidades absolutas y relativas de elementos estabilizadores de cada una de las fases. Los arquetipos de los elementos estabilizadores son el Al y el Mo, por lo que se definen, en función de la composición química, el porcentaje de aluminio equivalente y el de molibdeno equivalente a efectos de predecir el tipo de aleación que se obtendrá. Se utiliza el diagrama de tipo β-no eutectoide con los valores de %Mo equivalente para clasificar las aleaciones de titanio, y en función de esto pueden distinguirse los siguientes tipos:

Tipo α: formadas por fase α, tienen poca plasticidad (por lo que no son forjables), pero un buen comportamiento en fluencia y resistencia a la oxidación en ca-





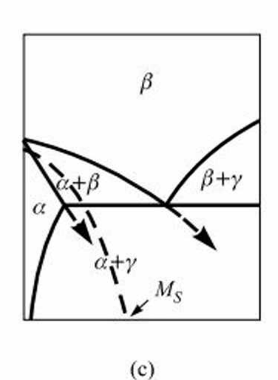


Figura 11.5. Diagramas de fase típicos de las aleaciones de titanio (a) en el caso de elementos α estabilizantes, (b), en el caso de elementos β-isomorfos, y (c), en el caso de elementos β-eutectoides. M_S indica el comienzo de la transformación martensítica. (De Polmear, I. J., *Light Alloys—Metallurgy of the light metals*, 3rd ed., Arnold, London, 1995.)

liente; debe tenerse precaución, ya que un $\%(Al)_{eq} > 9$ provoca la formación de la fase α_2 (frágil). La única aleación con estructura totalmente α es la Ti-5Al-2.5Sn

Tipo $\alpha + \beta$: formadas por una mezcla de ambas fases, de propiedades intermedias y dependientes de la temperatura, clase y cantidad de elemento aleante. La más clásica es la Ti-6Al-4V (que supone más de un 50 por ciento del consumo de titanio metal; posee buena forjabilidad y mala soldabilidad, así como buena resistencia en frío y una temperatura límite de utilización de 315 °C). Dentro de este grupo se diferencian las de tipo *casi-*α (o super-α, obtenidas con elementos estabilizadores de α a los que se le añade no más de un 2 por ciento de estabilizadores de β), constituidas por fase α y una pequeña cantidad de fase β, con buen comportamiento en caliente hasta los 450 °C, y las de tipo *casi-*β, con una microestructura que consta de fase β y una pequeña cantidad de fase α. Hay otro tipo, las denominadas α + compuesto, con elementos β-eutectoide, basadas en el endurecimiento por precipitación; la única aleación de este tipo que se utiliza es la IMI 230.

Tipo β: con más de un 8 por ciento de estabilizadores de la fase β, poseen buena conformabilidad, y el comportamiento es mejorable mediante tratamiento térmico. Se considera que la fase β es totalmente estable para $\%(Mo)_{eq} > 30$. El consumo de estas aleaciones es muy bajo, del orden del 1 por ciento del total. Este tipo de aleaciones son muy forjables, como consecuencia de la red bcc de la fase β, y más caras. Se pueden realizar todo tipo de tratamientos térmicos. Entre las aleaciones características están la Ti-13V-11Cr-3Al (que se desarrolló para el avión SR-71), la Beta-III, las desarrolladas para alta forjabilidad en caliente (Ti-15-3-3-3 y Ti-10-2-3), o las resistentes a la ignición y la combustión hasta los 600 °C, como la Ti–1270, empleada en postcombustores.

Tipo aluminiuros: incorporan un 25-50 por ciento de aluminio (a partir del 8 por ciento de aluminio aparece la fase α_2, muy frágil y dura), y presentan buen comportamiento a corrosión y a oxidación.

El titanio sin alear, también denominado *Ti comercialmente puro*, es en realidad una aleación Ti-O de tipo α. Los grados de mayor pureza (menor contenido en elementos intersticiales) poseen menor dureza y resistencia a la tracción, pero mejor resistencia a la corrosión.

En la Tabla 11.12 se muestran algunas aleaciones comunes de titanio, su clasificación, así como el efecto de los elementos de aleación sobre la microestructura y las propiedades de las diferentes aleaciones.

Tratamientos térmicos

En la Figura 11.6 se muestra el diagrama esquemático para tratamientos térmicos de aleaciones de titanio, así como la resistencia que puede obtenerse en cada uno de ellos.

Pueden realizarse **recocidos contra acritud**, a temperaturas entre 600 °C y 700 °C. Por otra parte, se denomina **recocido** al tratamiento que se realiza en aleaciones constituidas por una mezcla de fases α y β, y que consiste en un calentamiento (por encima o por debajo de β_t, siendo el β transus la temperatura a partir de la cual comienza en enfriamiento la transformación de β en α), seguido de

Tabla 11.12. Algunas aleaciones comunes de titanio; clasificación y efecto de los elementos de aleación sobre la microestructura y las propiedades de las diferentes aleaciones.

Elementos α-estabilizantes	Elementos neutros	Elementos β-estabilizantes β-isomorfos	 β-eutectoide
Aluminio	Circonio	Molideno	Cobre
Oxígeno	Estaño	Wolframio	Manganeso
Galio	Silicio	Vanadio	Cromo
Carbono		Tántalo	Hierro
Nitrógeno		Niobio	Níquel
			Cobalto
			Hidrógeno

<—<—<—<—Aumentar elementos α estabilizantes
Aumentar elementos β estabilizantes —>—>—>—>

Tipo de aleación

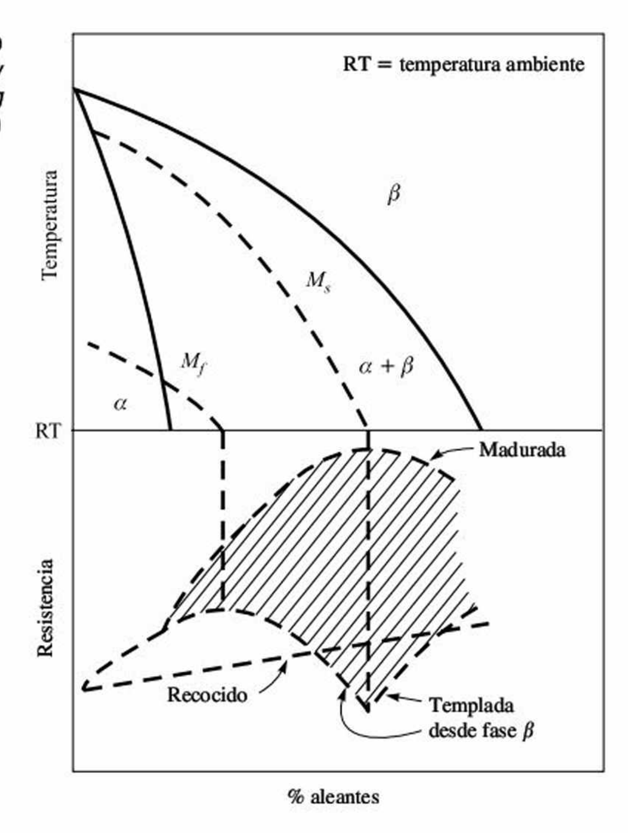
α	Casi-α Super-α		Mezcla α + β			Casi-β	β	
Ti—CP Ti 0.2 Pd Ti 0.8Ni 0.3Mo	Ti 8Al 1Mo 1V	Ti 2.2Al 11Sn 5Zr 1Mo 0.2Si	Ti 6Al 4V	Ti 6Al 6V 2Sn	Ti 4.5Al 5Mo 1.5Cr	Ti 8Mn Ti 10V 3Al 2Fe	Ti 11V 11Zr 2Al 2Sn	Ti 8V 6Cr 4Mo 3Al 4Zr
Ti 5Al 2.5Sn	Ti 6Al 4Sn 4Zr 1Nb	Ti 6Al 2Sn 4Zr 2Mo	Ti 11Sn 4Mo 2.2Al 0.2Si	Ti 4Al 4Mo 4Sn 0.5Si	Ti 6Al 2Sn 4Zr 6Mo	Ti 11.5Mo 6Zr 4.5Sn	Ti 8Mo 8V 2Fe 3Al	Ti Z5V 3Cr 3Al 3Sn

Propiedades y comportamiento

Densidad mayor —>—>—>—>—>—>
Mayor resistencia —>—>—>—>—>—>
Mejor respuesta a tratamiento térmico —>—>—>
Mayor templabilidad —>—>—>—>—>—>
Mejor conformabilidad —>—>—>—>—>—>
Mayor sensibilidad a velocidad de deformación —>—>—>—>
Mayor sensibilidad a contaminación por elementos intersticiales —>
<—<—<—<— Mejor resistencia a corrosión
<—<—<—<— Mejor comportamiento a fluencia
<—<—<—<— Mayor módulo elástico
<—<—<—<— Mejor soldabilidad
<—<—<—<— Mejor maquinabilidad

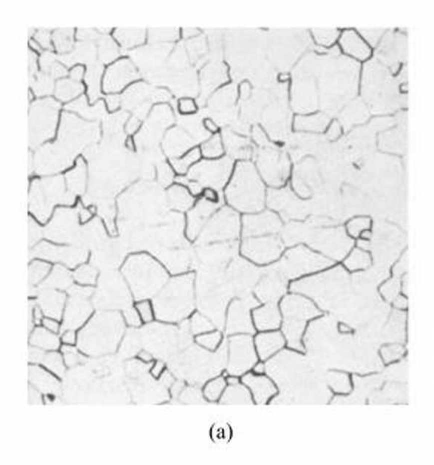
Fuente: Tarín, P., *Rev. Metal.* Madrid, 26 (6), 1990.

Figura 11.6. Diagrama esquemático para el tratamiento térmico de aleaciones de titanio. (De Morton, P. H., *Rosenhain Centenary Conference on the Contribution of Metallurgy to Engineering Practice*, The Royal Society, London, 1976.)

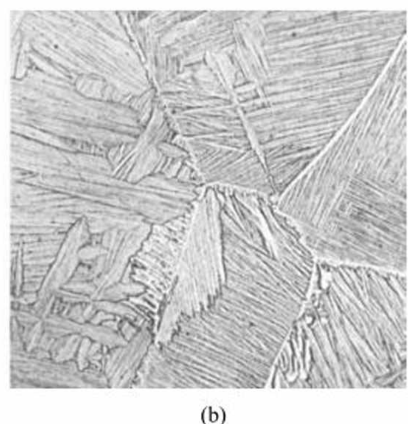


un enfriamiento relativamente lento. En el calentamiento se forma parcial o totalmente fase β, que en el enfriamiento se transforma en una estructura con morfología de «cesta» (Widmanstätten) formada por láminas o placas de α empaquetadas en matriz β. La fase α no sufre ninguna transformación durante el enfriamiento, permaneciendo como α primaria. Si el recocido se hace en fase β se obtienen granos anormalmente grandes de β, lo que disminuye la plasticidad, proporcionando mayor tenacidad de fractura, y disminuyendo la velocidad de propagación de las grietas de fatiga. La permanencia a altas temperaturas, además del crecimiento de grano, puede originar, por disolución de O, una capa de superficial de fase α de grano basto, frágil, que debe eliminarse.

En el **bonificado** (solución, temple y maduración o revenido), se aprovechan la transformación alotrópica y los cambios de solubilidad en el titanio para, con enfriamientos lo suficientemente rápidos, evitar la transformación de β en α. Dependiendo de la composición pueden obtenerse transformaciones martensíticas o fase β sin transformar (β metaestable). Si se tiene en cuenta el diagrama de no equilibrio para enfriamientos rápidos (y la posibilidad de transformación martensítica) de la Figura 11.6 y se superponen las curvas de inicio y fin de la transformación martensítica, M_s y M_f, se puede deducir que existe una composición β_c por debajo de la cual puede obtenerse martensita (α^m) por temple, y por encima de ella, es posible obtener por temple una estructura del 100 por ciento de fase β retenida (β^m). El tratamiento de *solución* consiste en un calentamiento por encima del β_t para obtener una estructura total de fase β, o por debajo si se desea una estructura



(a)



(b)

Figura 11.7. (a) Microestructura del titanio comercialmente puro, recocido 1 hora a 700 ºC, mostrándose granos equiaxiales de fase α, 100 ×. (b) Microestructura de una aleación casi-α enfriada al aire desde fase β, mostrando una típica estructura de cesta, de placas de fase α rodeadas de pequeñas cantidades de fase β. [(a) y (b) de Polmear, I. J., *Light Alloys—Metallurgy of the light metals*, 3rd ed., Arnold, London, 1995. (c) Laboratorio de ensayo de materiales, ETSI Aeronáuticos, Universidad Politécnica de Madrid.]

(la ventaja es el menor crecimiento de grano). El *temple* es un enfriamiento suficientemente rápido desde la temperatura de solución, para obtener, dependiendo de los elementos que estén presentes en la aleación, fase β retenida y/o martensita α^m (en realidad existen martensitas con distintas redes y morfologías). La *maduración* es un calentamiento posterior al temple con el objeto de desarrollar la transformación β^m en α y/o hacer evolucionar la martensita obtenida hacia $\alpha + \beta$ (*revenido*). La dureza obtenida en el temple es máxima cuando se obtiene una estructura totalmente martensítica. La dureza obtenida tras maduración será máxima cuando se obtenga tras el temple una estructura formada totalmente por β retenida. En principio, este tipo de tratamiento puede aplicarse a todo tipo de aleaciones, si bien en las aleaciones tipo α o casi-α es muy difícil evitar la transformación β en α (son aleaciones de baja templabilidad).

En la Figura 11.7 se muestran algunas microestructuras típicas de aleaciones de titanio.

BERILIO

El berilio es uno de los metales estructurales más ligeros conocidos, con una densidad de 1.85 g/cm^3. Su poco peso, unido a su resistencia y rigidez, lo convierten en un material ideal en aplicaciones en las que se requieran altas resistencia y rigidez específicas, como sucede en la industria aeroespacial, por lo que se emplea en piezas estructurales en transbordadores espaciales, en motores, tanto en el rotor como en el estátor, o en sistemas inerciales de guiado. El berilio posee la capacidad calorífica más alta de todos los metales, lo que mantiene hasta la temperatura de fusión (1278 ºC). También posee una elevada conductividad térmica, que permite que se igualen rápidamente las temperaturas, reduciendo la distorsión que provocarían los gradientes térmicos. El coeficiente de dilatación es del orden del acero inoxidable o las aleaciones de níquel. Por otra parte, el berilio es un material importante en la industria nuclear, empleándose en reactores nucleares por su alta sección de dispersión de neutrones y su baja sección de captura de electrones.

11.4. MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA

Los materiales metálicos se caracterizan por su, en general, buena conductividad térmica y eléctrica, una gran capacidad de deformación plástica, y el brillo metálico. La densidad es variable. Las propiedades mecánicas son bajas para los metales elementales, aunque pueden aumentarse por deformación plástica, solución sólida o precipitación. El módulo elástico es variable y no muy alto en general. No se esperan avances espectaculares en la modificación de propiedades en un futuro próximo. Además, hay parámetros, como el módulo elástico, que prácticamente no se modifican con los procedimientos conocidos. En consecuencia, la solución para mejorar esos parámetros pasa por la obtención de materiales compuestos. Entre las ventajas de los materiales compuestos de matriz metálica (MMC, *metallic matrix composites*) frente a las aleaciones sin reforzar están el mayor módulo específico, la mayor resistencia específica, un mejor comportamiento a temperatura elevada, mayor resistencia al desgaste, un menor coeficiente de dilatación y un mejor comportamiento a fatiga y a fluencia. Como inconvenientes pueden destacarse la menor plasticidad, menor tenacidad, el peor comportamiento a corrosión, la posibilidad de tener comportamientos anisótropos, el posible dañado por la aplicación de ciclos térmicos, y el mayor precio.

La matriz metálica más utilizada es aluminio, aunque también magnesio y titanio. Como refuerzo pueden emplearse fibras largas, de carbono, de Al_2O_3, de boro, de SiC, fibras cortas, whiskers (generalmente de SiC) o partículas.

11.5. PROCESADO DE MATERIALES METÁLICOS

En la Tabla 11.13 se resumen algunas de las principales **técnicas de procesado** de metales. En la Figura 11.8 se muestra un ejemplo exhaustivo, que resume la producción general de acero mediante el **proceso de forja**. Aunque el abanico de productos forjados es amplio, todos tienen un historial de procesado común. Las materias primas se mezclan y se funden, proporcionando finalmente una forma bruta de colada. A continuación, la pieza de fundición se somete a deformación hasta obtener la forma final del producto.

Tabla 11.13. Principales técnicas de procesado de metales.

Proceso de forja	Uniones
Laminación	Soldadura
Extrusión	Soldadura fuerte
Conformado	Soldadura blanda
Estampado	Pulvimetalurgia
Fraguado	Compresión isostática en caliente
Estirado	Conformado superplástico
Proceso de moldeo	Solidificación rápida

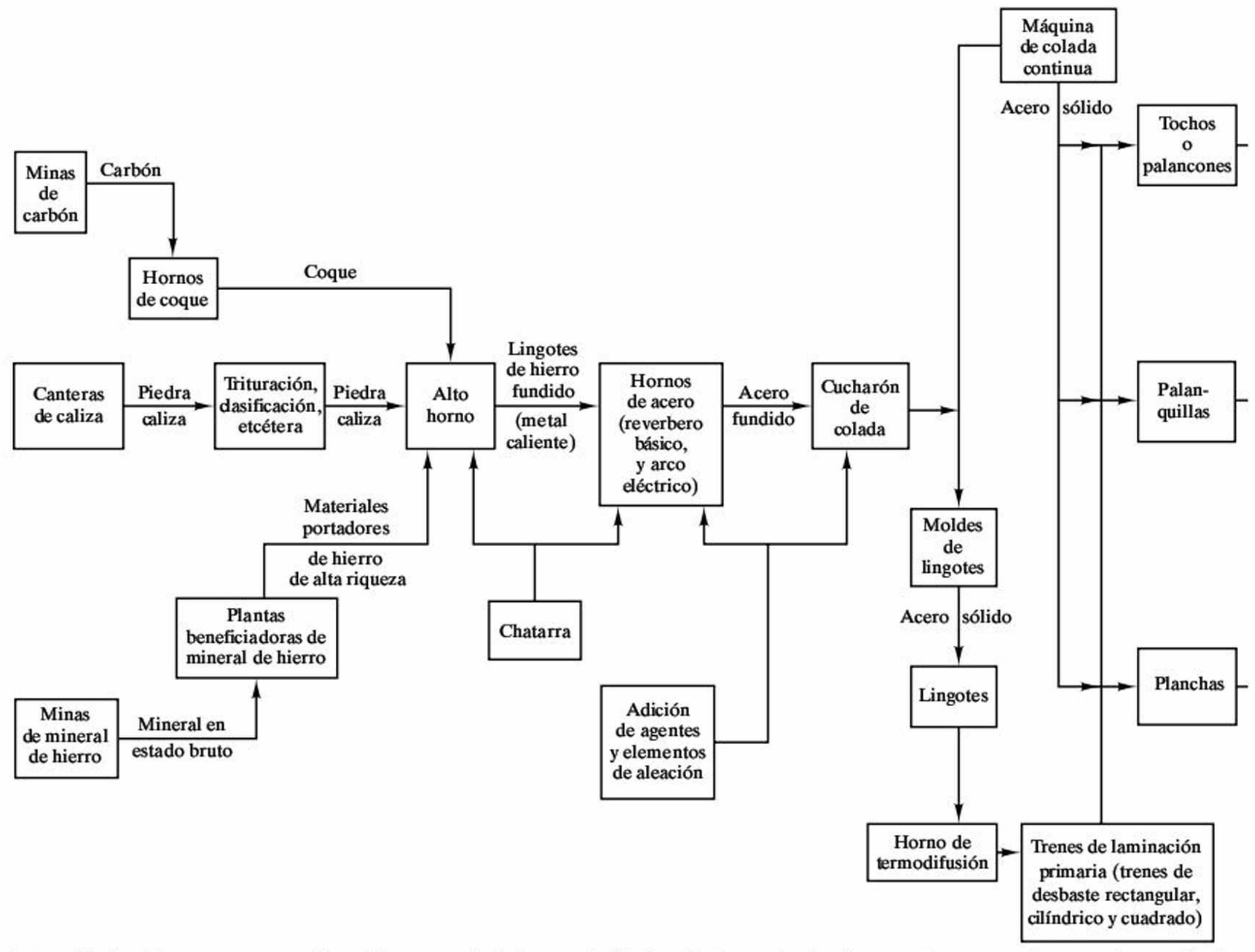


Figura 11.8. Resumen esquemático del proceso de forja para la fabricación de productos de acero de diversas formas. Se muestra la producción del acero, desde la materia prima hasta los productos laminados terminados. (De W. T. Lankford *et al.*, Eds., *The Making Shaping, and Treating of Steel*, 10th ed., United States Steel, Pittsburgh Pa., 1985, Copyright 1985 by United States Steel Corporation.)

Los procesos de **fundición** (o fusión y colada) consisten en llevar un material a un estado fluido por calentamiento, y después volcar (colar) ese fluido en un molde, dejando que solidifique. Con estos procesos se pueden fabricar piezas de elevada complejidad geométrica, y en general el coste asociado a la obtención de las piezas es bajo. Sin embargo, generalmente las propiedades mecánicas de las piezas, así como las características dimensionales y geométricas, no son muy buenas, el acabado suele ser bastante deficiente, el coste de los utillajes puede ser elevado, las piezas obtenidas son heterogéneas e incluso anisótropas (debido a la segregación), y es difícil conseguir una gran repetitividad en las piezas. Existen diferentes procesos de moldeo, como el *moldeo en arena*, el *moldeo en coquilla*, el *moldeo a la cera perdida* o el *moldeo a presión*. En la Figura 11.9 se muestra uno de los problemas de los procesos de moldeo, la presencia de porosidad residual. En las aleaciones forjadas, el uso de deformación mecánica para conseguir la forma final del producto elimina esta porosidad en su mayor parte.

Formas de algunos productos (no a la misma escala)

Hornos de calentamiento
Trenes estructurales
Formas estructurales
Vigas
Ángulos
Tes
Zetas
Canales
Pilotes
Tren de raíles
Raíles y barras de unión
Raíles estándar
Raíles para grúas
Barras de unión

Hornos de calentamiento
Tren de barras
Barras de unión
Redondo
Cuadrado
Hexagonal
Octogonal
Plana
Triangular
Semicircular
Tren de varillas
Barras
Tren de alambre
Alambre y productos derivados
Alambre
Cables
Clavos
Mallas de alambre
Tren de tubos sin costuras y tubería
Tubo y tuberías
Nota: Incluyen otros productos tubulares de gran diámetro conformados por soldadura eléctrica de láminas y tubería hecha por soldadura de resistencia eléctrica (SRE) conformada a partir de cintas laminadas en caliente o en frío.

Hornos de calentamiento
Tren de estirar tubos
Plancha para tubos
Tren de tubos de soldadura continua
Tren de planchas
Láminas
Tren de flejes en caliente
Flejes y chapas laminadas en caliente
Conformador de rollos en caliente
Tren de reducción en frío
Chapas laminadas en frío y flejes (incluyendo hojalata)
Láminas
Bobinas

Figura 11.8. (*Continuación.*)

El enfriamiento rápido del fundido durante el proceso de moldeo puede dar lugar a microestructuras de no equilibrio. En la Figura 11.10 se muestra el desarrollo de **segregación principal** en una aleación, en la que la composición varía de un punto a otro del lingote o de la pieza metálica obtenida al solidificar la aleación. Durante la solidificación no todos los puntos de la pieza se enfrían a igual velocidad, de modo que las zonas que solidifican primero serán más ricas en constituyentes de alto punto de fusión y las que solidifican después lo serán en el constituyente de menor punto de fusión. Si la difusión en estado sólido no es capaz de permitir que se igualen las composiciones en todo el grano, la diferencia de composición existente entre la periferia y el centro de los granos, provocada por la segregación principal, presentará grandes inconvenientes relacionados con la heterogeneidad de las propiedades. Una de las consecuencias no deseables de esta segregación es la fusión preferencial de las zonas

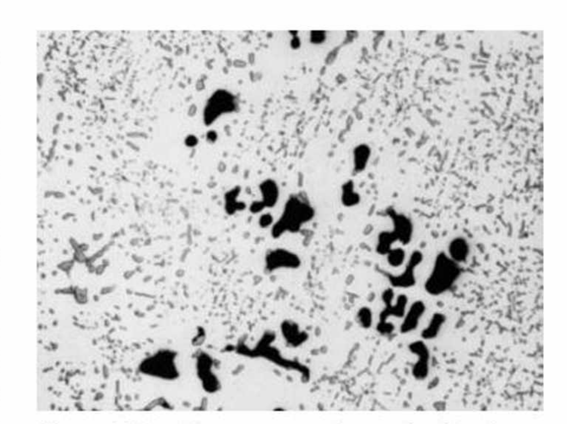


Figura 11.9. Microestructura de una aleación de aluminio para moldeo (354-T4), 50 ×. Las zonas negras son vacíos, poros, y las partículas grises son fases ricas en silicio. (De *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 9: *Metallography and Microstructures*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1985.)

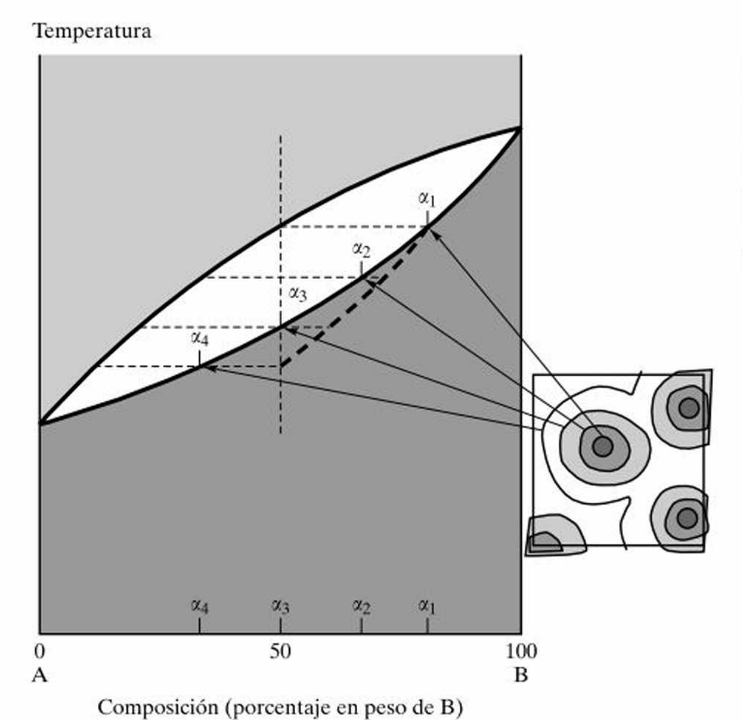


Figura 11.10. Esquema del desarrollo de segregación principal en una aleación 50:50 perteneciente a un sistema con solubilidad total en estado sólido. Debido a que el enfriamiento no es infinitamente lento, la difusión es insuficiente para mantener el equilibrio composicional en todo el grano, desviándose la línea de sólidus y provocando inhomogeneidad entre el interior de los granos y las zonas exteriores.

próximas a los bordes de grano en calentamientos posteriores, que provoca una pérdida de integridad en el material.

Otro ejemplo de microestructura de no equilibrio obtenida durante el moldeo es la **estructura dendrítica** de la aleación plomo-estaño (20 Pb-80 Sn) de la Figura 11.11. Este tipo de segregación se caracteriza por que el frente de solidificación no es plano, ya que por una parte el cristal tiene direcciones preferentes de crecimiento, y por otra los granos que se van formando no poseen la misma composición del centro a su periferia, lo que dificulta el crecimiento del sólido (siendo necesaria la existencia de un subenfriamiento constitucional). Es por ello por lo que en el frente de solidificación van formándose arborescencias que reciben el nombre de *dendritos*. Por lo tanto, la formación y crecimiento de un cristal de solución sólida se realiza por el proceso de crecimiento dendrítico, de modo que, según avanza el dendrito en su formación, es cada vez más rico en el metal de menor punto de fusión. El crecimiento dendrítico puede ser una fuente importante de defectos, como porosidad o cavidades de contracción.

Los diseños estructurales complejos no se obtienen generalmente mediante procesos constituidos por una sola etapa. En su lugar, se producen varias piezas sencillas mediante procesos de forja o moldeo, y posteriormente se unen. La tecnología de las uniones constituye un amplísimo campo. El ejemplo más común es la **soldadura**[2], o **soldeo**, en la que las piezas de metal que se van a unir se funden

[2] *N. del T.:* En inglés existen tres términos diferentes para denominar a las soldaduras: **welding** (soldadura), **brazing** (soldadura fuerte) y **soldering** (soldadura débil).

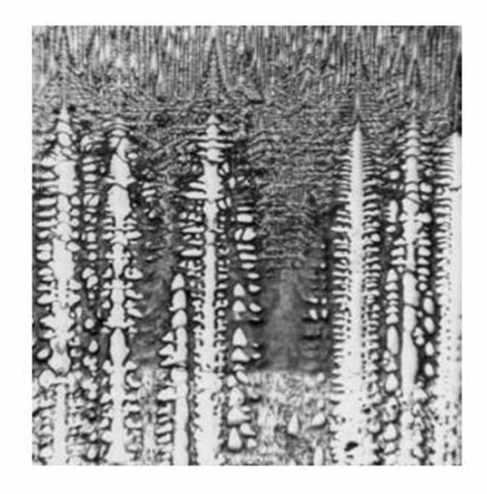


Figura 11.11. Ejemplo de una estructura dendrítica arborescente en una aleación 20 Pb-80 Sn. Entre los dendritos, ha solidificado una estructura eutéctica. (De *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 15: *Casting*, ASM International, Metals Park, OH, 1988.)

parcialmente en las cercanías de la unión. La soldadura incluye frecuentemente una varilla metálica de aporte, que también se funde. En la **soldadura fuerte**, el metal de aporte se funde, pero las piezas que se unen puede que no lo hagan. La unión se produce muy a menudo mediante la difusión en estado sólido de ese metal de aporte hacia las piezas unidas. En la **soldadura débil** no se precisan la fusión ni la difusión en estado sólido. La unión se consigue, por lo general, por la adhesión del material de aporte fundido a la superficie de cada pieza metálica.

La Figura 11.12 muestra una alternativa en estado sólido a las técnicas más convencionales de procesado. La **pulvimetalurgia** implica la unión en estado sólido de un polvo de grano fino para convertirse en un producto policristalino. Cada grano del polvo original corresponde de forma aproximada a un grano de la estructura policristalina final. Si la difusión en estado sólido es suficiente, se puede llegar a un producto completamente denso, aunque es común obtener cierta porosidad residual. Esta técnica de procesado presenta ventajas para las aleaciones de alta temperatura de fusión y los productos con formas complejas. Un avance reciente en el campo de la pulvimetalurgia es la técnica de **compresión isostática en caliente** (HIP, *hot isostatic pressing*), en la que se aplica una presión uniforme a la pieza por medio de un gas inerte a alta temperatura.

El **conformado superplástico** se presentó en la Figura 1.4 como una técnica reciente y económica desarrollada para conformar geometrías complejas. El proceso, como se ve en la Figura 11.13, está muy relacionado con la deformación por fluencia. Ciertas aleaciones de grano fino presentan alargamientos de varios miles por ciento, que hacen posibles las formas de los productos de la Figura 1.4. La Figura 11.13 ilustra una secuencia típica de las etapas de fabricación.

La **solidificación rápida** de las aleaciones se ha comentado ya en este capítulo, junto a los desarrollos recientes de metales amorfos y una variedad de nuevas microestructuras cristalinas.

En la Tabla 11.14 se resumen algunas reglas empíricas sobre los efectos del procesado de metales en los parámetros de diseño. Los metales presentan un amplio espectro de comportamientos en función de su procesado. Como sucede con cualquier generalización, debe prestarse atención a las excepciones. Además de los

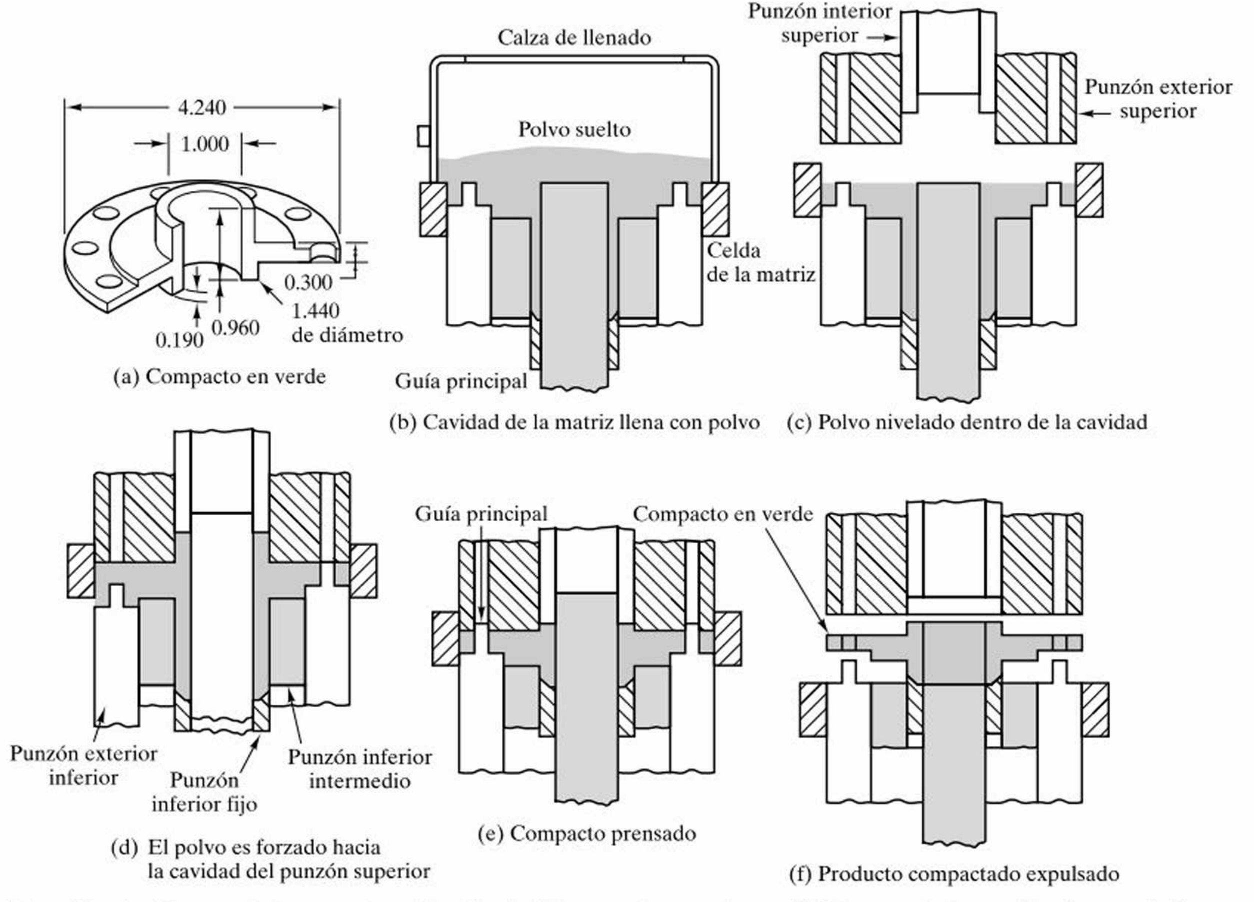
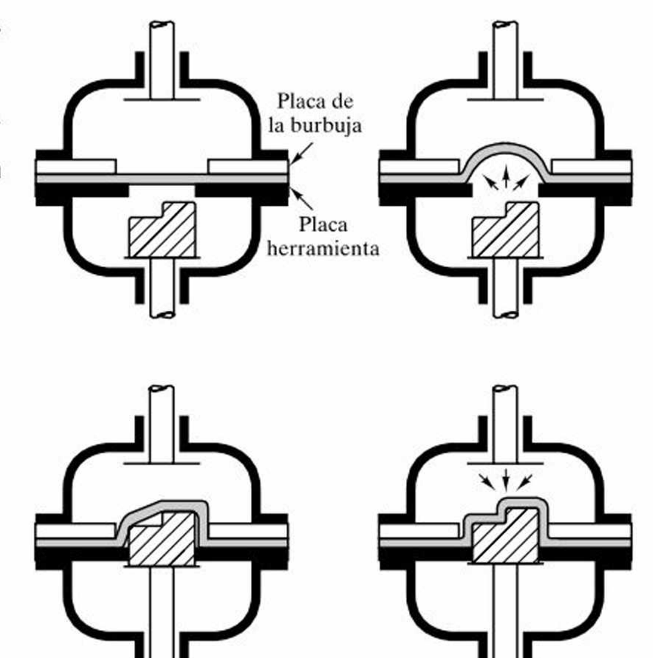


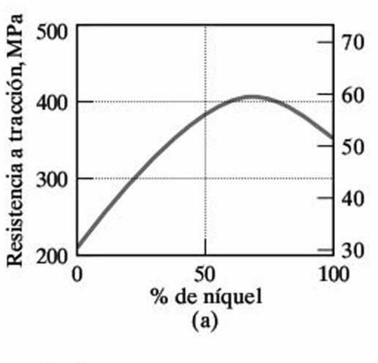
Figura 11.12. Esquema del proceso de pulvimetalurgia. El compacto en verde, o material compactado no calcinado, se calienta a continuación hasta una temperatura suficientemente alta para producir una pieza resistente mediante la difusión en estado sólido entre las partículas de polvo adyacentes. (De *Metals Handbook*, 8th ed., Vol. 4, *Forming*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1969.)

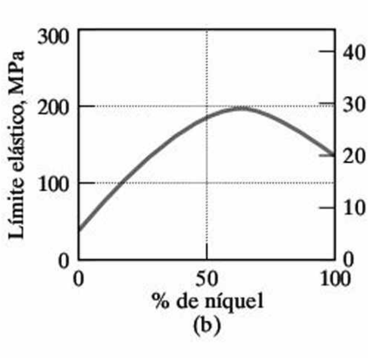
Tabla 11.14. Algunos efectos generales del procesado sobre las propiedades de los metales.

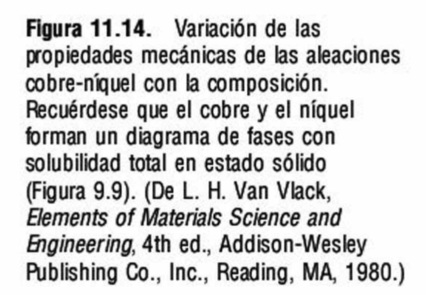
Endurecidos por	Debilitados por
Deformación en frío	Porosidad (producida por la colada, soldadura o pulvimetalurgia)
Aleación (por ejemplo, endurecimiento por solución sólida)	Recocido
Transformaciones de fase (por ejemplo, martensítica)	Deformación en caliente Zona afectada por el calor (soldadura) Transformaciones de fase (por ejemplo, martensita revenida)

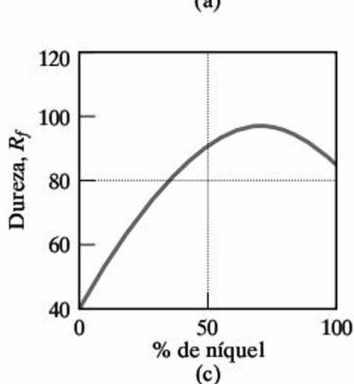
Figura 11.13. El conformado superplástico permite formar piezas profundas con un grosor de pared relativamente uniforme. Una presión de aire modesta (hasta 10 atmósferas) estira una «burbuja» caliente de una lámina de metal, que a continuación se colapsa sobre un molde para metal que es empujado a través del plano de la lámina original. (Según Superform USA, Inc.)

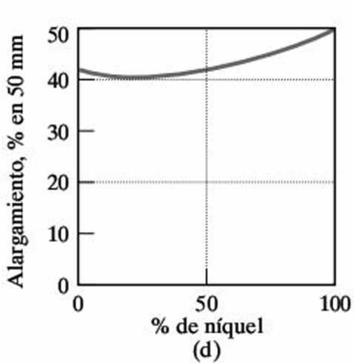




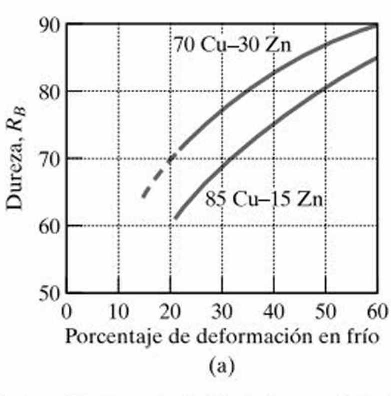


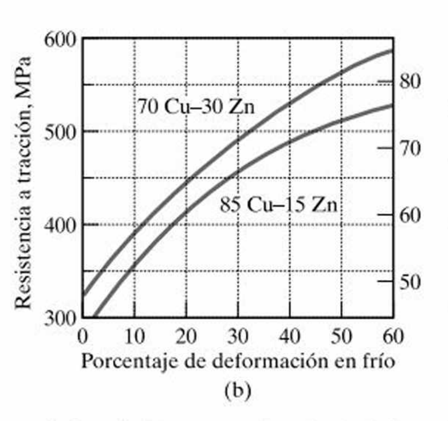

Figura 11.14. Variación de las propiedades mecánicas de las aleaciones cobre-níquel con la composición. Recuérdese que el cobre y el níquel forman un diagrama de fases con solubilidad total en estado sólido (Figura 9.9). (De L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 4th ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA, 1980.)





aspectos fundamentales del procesado estudiados en esta sección, la Tabla 11.14 hace referencia a los temas del desarrollo microestructural y los tratamientos térmicos analizados en los Capítulos 9 y 10. En la Figura 11.14 se proporciona un





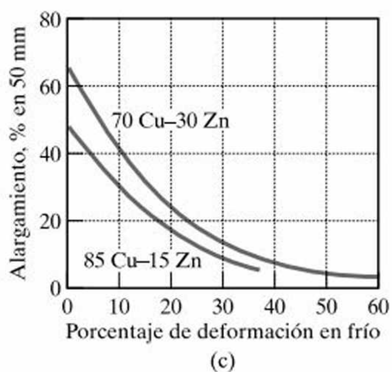


Figura 11.15. Variación de las propiedades mecánicas de latones con el grado de deformación en frío. (De L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 4th ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA, 1980.)

ejemplo concreto que muestra cómo varían la resistencia, la dureza y la ductilidad con la composición en el sistema Cu-Ni. De igual forma, la Figura 11.15 muestra cómo varían estas propiedades mecánicas en función del historial mecánico previo para un latón. Variaciones en la composición química y en el historial termomecánico de la aleación permiten un ajuste fino considerable de los parámetros de diseño estructural.

EJEMPLO 11.5

Se necesita una aleación cobre-níquel para una aplicación estructural en particular. La aleación debe tener una resistencia a tracción mayor de 400 MPa y una ductilidad menor del 45 por ciento (en 50 mm). ¿Cuál es el intervalo de composición de la aleación permisible?

SOLUCIÓN

Usando la Figura 11.14 se puede determinar la «ventana» que corresponde a los intervalos de las propiedades dadas.

Resistencia a tracción > 400 MPa: $59 < \%\text{Ni} < 79$

Alargamiento < 45 por 100: $0 < \%\text{Ni} < 79$

La ventana neta para el intervalo permisible de la aleación: $59 < \%\text{Ni} < 79$.

EJEMPLO 11.6

Una barra de latón recocido 70 Cu-30 Zn (10 mm de diámetro) se estira en frío a través de un troquel de 8 mm de diámetro. ¿Cuál es **(a)** la resistencia a tracción y **(b)** la ductilidad de la barra resultante?

Solución

Los resultados se encuentran en la Figura 11.15, una vez que se determina el tanto por ciento de deformación en frío. Éste viene dado por

$$\% \text{ de deformación en frío} = \frac{\text{área inicial} - \text{área final}}{\text{área inicial}} \times 100$$

Para el historial de procesado dado,

$$\% \text{ de deformación en frío} = \frac{\pi/4(10 \text{ mm})^2 - \pi/4(8 \text{ mm})^2}{\pi/4(10 \text{ mm})^2} \times 100 = 36\%$$

En la Figura 11.15 se ve que **(a)** la resistencia a tracción es 520 MPa y **(b)** la ductilidad (alargamiento) es del 9 por ciento.

PROBLEMA 11.5

(a) En el Ejemplo 11.5 se determinó el intervalo de las composiciones de una aleación de cobre-níquel que cumplen los requisitos estructurales de resistencia y ductilidad. Hágase una determinación igual para las especificaciones: dureza superior a 80 R_F y ductilidad menor del 45 por ciento. **(b)** Para el intervalo de composiciones de la aleación cobre-níquel determinado en el apartado (a), ¿qué aleación concreta sería preferible basándose en el coste, si el precio del cobre es aproximadamente de 3.70 dólares/kg y el del níquel de 10.30 dólares/kg?

PROBLEMA 11.6

En el Ejemplo 11.6 se calcularon la resistencia a tracción y la ductilidad de una barra de latón 70 Cu-30 Zn deformada en frío. **(a)** ¿Qué porcentaje de incremento representa esa resistencia a tracción comparada con la de la barra recocida? **(b)** ¿Qué porcentaje de disminución representa esa ductilidad comparada con la de la barra recocida?

Procesos de fabricación de materiales compuestos de matriz metálica

En general, pueden clasificarse en cuatro grupos: procesos en estado sólido, procesos en estado líquido, procesos de deposición y procesos *in situ*. En todos ellos la fabricación se lleva a cabo a alta temperatura. Las fibras y partículas cerámicas (Al_2O_3, SiC, C, B) reaccionan con el Al, Mg, Ti, incluso en estado sólido, y tanto más cuanto mayor sea la temperatura. La reacción en la entrecara da lugar a la formación, no controlada, de un nuevo compuesto, que en general se comportará peor que la entrecara original (disminuye la resistencia a tracción y baja mucho el módulo elástico). La solución consiste en recubrir el refuerzo con una capa de una sustancia que no reaccione con la matriz, o al menos atenúe la gravedad de la reacción durante el tiempo que esté a temperatura elevada, si bien es muy caro.

En los **procesos en estado sólido**, el material de la matriz es sólido, en forma de partículas o láminas, y se utilizan temperaturas relativamente bajas, por lo que se minimiza el riesgo de reacción. Los dos procesos principales son la *pulvimetalurgia* (pudiendo realizarse la consolidación del compacto por extrusión o por HIP) y la *soldadura por difusión*, que se emplea para fibras largas, colocándose en una matriz, alternadamente, capas de fibra y láminas muy finas de aleación; posteriormente se hace el vacío y se aplica presión y temperatura suficientes para que las láminas de metal se vayan soldando entre ellas, rellenando los huecos entre las fibras.

En los **procesos en estado líquido**, relativamente baratos, el metal está en estado líquido. Las técnicas se han desarrollado a partir del moldeo convencional. Se aplican para refuerzos discontinuos; se mezclan las partículas, whiskers o el refuerzo discontinuo con el metal fundido, se agita y se cuela en un molde. La matriz debe ser capaz de mojar al refuerzo, cuyo porcentaje no puede ser elevado, pues la viscosidad sería excesiva. Puede producirse inhomogeneidad estructural debido a la aglomeración de partículas, sedimentación o decantación de éstas, o porosidad. El método se usa para aplicaciones de no muy alta responsabilidad estructural. Hay variantes, como el *rheocasting*, proceso en el que la matriz en la que se introduce y agita el refuerzo está en estado semisólido en vez de líquido, con lo que se dificulta la decantación del refuerzo, o los *procesos por infiltración*, en los que el metal líquido debe infiltrarse en una «preforma» constituida por el refuerzo, y que se ha fabricado previamente (por compactación de las fibras o las partículas); la infiltración puede llevarse a cabo a presión atmosférica (simplemente por capilaridad) o forzarse mediante una presión aplicada sobre el líquido, lo cual suele ser más eficiente. La presión sobre el líquido puede aplicarse mecánicamente (*squeeze casting*), método que se emplea para obtener piezas de pequeño tamaño, o *mediante un gas*, proceso normalmente más rápido, que reduce el dañado y desalineamiento de las fibras, con el que pueden obtenerse componentes de mayor tamaño.

Entre los **procesos de deposición**, hay que destacar la *deposición en spray*, que se realiza generalmente utilizando el método Osprey, atomizando el metal líquido con un chorro de gas, al que se añaden las partículas reforzadoras; hay una codeposición del metal y las partículas sobre un sustrato frío. El metal solidifica rápidamente, por lo que habrá escasa reacción interfacial y menor segregación dendrítica, obteniéndose una matriz con una microestructura fina. Actualmente se están desarrollando otros procesos de deposición, como la *deposición física de vapor*, *deposición química de vapor* o los *métodos de plasma*. En todos ellos la matriz es depositada sobre una preforma de fibras. El proceso tiene lugar a bajas temperaturas.

Finalmente, es preciso hacer referencia a los procesos de **fabricación *in situ***, que podrían no considerarse como materiales compuestos. Se obtiene una microestructura con dos fases haciendo solidificar unidireccionalmente una aleación eutéctica. En el compuesto, la matriz (metálica) recubre a la eutéctica columnar, que puede ser un compuesto intermetálico o un carburo.

RESUMEN

Los metales juegan un importante papel en el diseño en ingeniería, especialmente como elementos estructurales. De todos los materiales empleados en ingeniería, aproximadamente el 90 por ciento en peso son aleaciones férreas, entre las que se incluyen los aceros (con un contenido en C del 0.05 hasta el 2.0 por ciento en peso) y las fundiciones (con un contenido en C entre el 2.0 y el 4.5 por ciento en peso). La mayoría de los aceros incorporan una cantidad de aleantes mínima con el fin de mantener unos costes moderados. Son los aceros al carbono o aceros de baja aleación (con un total de aleantes distintos del carbono < al 5 por ciento en peso). Un cuidado especial en la selección de la aleación y en el procesado puede dar como resultado aceros de baja aleación y elevada resistencia (HSLA). En el caso de que las especificaciones de diseño sean exigentes, es necesario el uso de los aceros de alta aleación (con un total de aditivos distintos del C > 5 por ciento en peso). La adición de cromo da lugar a los aceros inoxidables, con resistencia a la corrosión. Aleantes tales como el wolframio conducen a aleaciones de elevada dureza empleadas como aceros de herramientas. Las fundiciones presentan una amplia gama de comportamientos dependiendo de su composición y del procesado. Las fundiciones blanca y gris son típicamente frágiles, mientras que las fundiciones dúctiles y maleables se caracterizan por su ductilidad.

Las aleaciones no férreas y no ligeras incluyen una amplia gama de materiales. Las aleaciones de cobre y níquel resultan especialmente atractivas para resistencia química y a temperatura, y para aplicaciones eléctricas y magnéticas. Hay que destacar las superaleaciones metálicas, base níquel, base cobalto y base hierro como materiales de importancia por su muy buen comportamiento a elevadas temperaturas. Otras aleaciones no férreas de importancia son las aleaciones de cinc y las de plomo, así como los metales refractarios y los metales preciosos.

Las aleaciones de aluminio, magnesio, titanio y berilio, gracias a sus propiedades específicas, han encontrado un amplio uso en componentes estructurales ligeros.

Los materiales compuestos de matriz metálica suponen un mayor módulo y resistencia específicos, mejor comportamiento a temperatura elevada, mayor resistencia al desgaste, menor coeficiente de dilatación y un mejor comportamiento a fatiga y a fluencia que los materiales metálicos convencionales, si bien generalmente poseen menor plasticidad, menor tenacidad, peor comportamiento a corrosión, anisotropía y mayor precio.

Muchas de las aleaciones metálicas comunes se obtienen mediante forja, proceso en el que una preforma simple obtenida por colada se deforma mecánicamente hasta su forma final. Otras aleaciones se fabrican directamente por colada o moldeo. Las formas estructurales más complicadas requieren técnicas de unión como la soldadura. Una alternativa a los procesos de forja y de colada es la pulvimetalurgia, proceso que tiene lugar completamente en estado sólido. Entre los avances recientes en el conformado de metales están la compresión isostática en caliente, el conformado superplástico y la solidificación rápida. Los materiales compuestos de matriz metálica pueden obtenerse mediante procesos en estado sólido, procesos en estado líquido, procesos de deposición y procesos *in situ.*

TÉRMINOS CLAVE

acero
acero al carbono
acero de alta aleación
acero de baja aleación
acero de baja aleación y elevada resistencia
acero de herramientas
acero inoxidable austenítico
acero inoxidable endurecible por precipitación
acero inoxidable ferrítico
acero inoxidable martensítico
aleación de forja
aleación de solidificación rápida
aleación ligera
aleación no férrea
bonificado
bronce
colada
compresión isostática en caliente (HIP)
conformado superplástico
deposición de vapor
fabricación *in situ*
forja
fundición
fundición atruchada
fundición blanca
fundición dúctil
fundición gris
fundición maleable
fundición nodular
latón
maduración
martensita
metal precioso
metal refractario
moldeo a la cera perdida
moldeo a presión
moldeo en arena
moldeo en coquilla
Monel
Muntz
procesado
procesado por infiltración
pulvimetalurgia
quemado
revenido
rheocasting
segregación dendrítica
segregación principal
soldadura
soldadura blanda
soldadura fuerte
soldadura por difusión
solución
squeeze casting
superaleación
zonas libres de precipitado

REFERENCIAS

Ashby, M. F., y **D. H. R. Jones,** *Engineering Materials 1—An Introduction to Their Properties and Applications*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Boston, MA, 1996.

Ashby, M. F., y **D. H. R. Jones,** *Engineering Materials 2—Introduction to Microstructures, Processing and Design*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Boston, MA, 1998.

Davis, J. R., Ed., *Metals Handbook*, Desk Ed., 2nd ed., ASM International, Materials Park, OH, 1998.

Polmear, I. J., *Light Alloys—Metallurgy of the light metals*, 3rd ed., Arnold, London, 1995.

Smith, W. F., *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, 3ª ed., McGraw-Hill, Madrid, 1998.

ASM Handbook, Vols. 1 (*Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys*) y 2 (*Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Metals*), ASM International, Materials Park, OH, 1990 y 1991.

Metals Handbook, 9th ed., Vols. 1, 2, 3 y 9, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1978, 1979, 1980 y 1985.

PROBLEMAS

Sección 11.1 • Aleaciones férreas

11.1. **(a)** Estímese la densidad del acero 1040 como la media ponderada de las densidades de los elementos constituyentes. **(b)** ¿Qué porcentaje de la densidad del hierro puro representa la del acero 1040?

11.2. Repítase el Problema 11.1 para el acero inoxidable del tipo 304 mostrado en la Tabla 11.3.

11.3. Empléese la media ponderada de las densidades de los elementos constituyentes para estimar la densidad del acero de herramientas T1 de la Tabla 11.4.

11.4. Empléese la media ponderada de las densidades de los elementos constituyentes para estimar la densidad de la aleación Incoloy 903 de la Tabla 11.8.

11.5. Estímese la densidad de la aleación amorfa 80 Fe-20 B de la Tabla 11.6 como la media ponderada de la

densidad de los elementos que la constituyen. Además, redúzcase la densidad obtenida un 1 por ciento para tener en cuenta la naturaleza no cristalina de la estructura (Sección 4.5).

11.6. Repítase el Problema 11.5 para la aleación amorfa 80 Fe–10 B–10 Si de la Tabla 11.6

Sección 11.2 • Aleaciones no férreas

11.7. Estímese la densidad de una aleación cobalto-cromo como la media ponderada de las densidades de los elementos que la constituyen: 50 por ciento de Co, 20 por ciento de CR, 15 por ciento de W y 15 por ciento de Ni (porcentajes en peso).

Sección 11.3 • Aleaciones ligeras

11.8. Se está considerando la posibilidad de sustituir la aleación 7075 por una aleación prototipo de Al-Li en un avión comercial. Las composiciones de ambas aleaciones se comparan en la siguiente tabla. **(a)** Suponiendo que se empleara el mismo volumen de material, ¿qué porcentaje de reducción en densidad tendría lugar como consecuencia de la sustitución de material? **(b)** Si en la actualidad se emplea una masa total de 75000 kg de la aleación 7075 en el avión, ¿qué reducción másica neta tendría lugar como consecuencia de su sustitución por la aleación de Al-Li?

Aleación	Principales elementos de aleación (% en peso)					
	Li	Zn	Cu	Mg	Cr	Zr
Al-Li	2.0		3.0			0.12
7075		5.6	1.6	2.5	0.23	

11.9. Estímese la densidad de **(a)** las aleaciones de magnesio de la Tabla 6.1 y **(b)** la aleación de titanio de la misma tabla.

11.10. Entre 1975 y 1985, el volumen total de hierro y acero empleado en un determinado modelo de automóvil disminuyó desde 0.162 m^3 hasta 0.116 m^3. En el mismo espacio de tiempo, el volumen total de aleaciones de aluminio empleado en el mismo modelo aumentó desde 0.012 m^3 hasta 0.023 m^3. Utilizando las densidades correspondientes al Fe y al Al puros, estímese la reducción de masa que resulta de esta tendencia a la sustitución de materiales.

11.11. Se estima que, para el diseño de un automóvil equivalente al modelo del Problema 11.10, el volumen total de hierro y acero se reducirá hasta 0.082 m^3 hacia el año 2000. En el mismo espacio de tiempo, se espera que el volumen total de aleaciones de aluminio en el mismo diseño aumente a 0.034 m^3. Estímese la reducción de masa (comparada con 1975) que resultaría de este proyecto de sustitución de materiales.

11.12. Considérese un componente realizado con la aleación cobalto-cromo del Problema 11.7 con un volumen de 160×10^{-6} m^3. ¿Qué ahorro de masa se produciría sustituyendo esa aleación por la Ti-6Al-4V, si el componente mantiene la misma forma y, por tanto, posee el mismo volumen?

Sección 11.5 • Procesado de materiales metálicos

11.13. Una barra de una aleación recocida 85 Cu-15 Zn (de 12 mm de diámetro) se estira en frío mediante un troquel de 10 mm de diámetro. ¿Cuáles son **(a)** la resistencia a tracción y **(b)** la ductilidad de la barra resultante?

11.14. Para la barra analizada en el Problema 11.13, **(a)** ¿qué tanto por ciento representa la resistencia a tracción comparada con la de la barra recocida y **(b)** qué porcentaje de disminución representa la ductilidad comparada con la de la barra recocida?

11.15. Se proporciona un cable de 2 mm de diámetro de latón 85 C-15 Zn. Se debe estirar hasta un diámetro de 1 mm. El producto final debe cumplir unas especificaciones de resistencia a tracción mayor de 375 MPa y ductilidad mayor de un 20 por ciento. Descríbase un historial de procesado para conseguir este resultado.

11.16. ¿Cómo cambiaría la respuesta del Problema 11.15 si se usase un cable de latón 70 Cu-30 Zn en vez del 85 Cu-15 Zn?

Capítulo 12

Cerámicos y vidrios

12.1. Cerámicos: materiales cristalinos
12.2. Vidrios: materiales no cristalinos
12.3. Vitrocerámicas
12.4. Procesado de cerámicas y vidrios

Los cerámicos y los vidrios son algunos de los materiales de ingeniería más antiguos y más resistentes a las condiciones ambientales. También son algunos de los materiales más avanzados que se están desarrollando para la industria aeroespacial y electrónica. En este capítulo se ha dividido este amplio conjunto de materiales de ingeniería en tres categorías fundamentales. Los **cerámicos cristalinos** incluyen los silicatos tradicionales y los muchos compuestos oxídicos y no oxídicos empleados tanto en las tecnologías tradicionales como en las avanzadas. Los *vidrios* son sólidos no cristalinos con composiciones comparables a las de los cerámicos cristalinos. La ausencia de cristalinidad, obtenida a partir de técnicas específicas de procesado, proporciona un conjunto único de propiedades mecánicas y ópticas. Químicamente, los vidrios se subdividen por conveniencia en silícicos y no silícicos. La tercera categoría, las *vitrocerámicas*, son otro tipo de materiales cristalinos que se conforman inicialmente como vidrios, y posteriormente cristalizan de una manera cuidadosamente controlada. Este proceso de cristalización se analizará con cierto detalle. Existen bastantes composiciones específicas que se prestan a esta técnica, siendo el sistema Li_2-Al_2O_3-SiO_2 el ejemplo más importante desde el punto de vista comercial.

Como con los metales en el Capítulo 11, el tratamiento de los cerámicos en este Capítulo se basa en los conceptos establecidos en la Parte I. La amplia variedad de estructuras cristalinas se ilustró en el Capítulo 3. Los defectos de estas estructuras (Capítulo 4) fueron la base para el transporte por difusión, Capítulo 5. El carácter frágil, característico de los cerámicos, se explicó en el Capítulo 6, justificado por la compleja estructura de dislocaciones, dadas en Capítulo 4. El Capítulo 7, sobre comportamiento térmico, es especialmente importante para cerámicos, que se emplean frecuentemente a altas temperaturas, con incidencia en la cuestión del fallo por choque térmico, Capítulo 8. Como en los metales, los diagramas de equilibrio de fases (Capítulo 9) y la cinética (Capítulo 10) son importantes para la optimización del proceso de materiales cerámicos.

Como en los metales, el procesado de cerámicas y vidrios puede afectar significativamente a sus propiedades como materiales estructurales. Los métodos convencionales para la cerámica son la colada de fundido y colada de barbotina, el sinterizado y la compresión en caliente. La producción tradicional de vidrio se continúa a veces con una desvitrificación controlada, para producir vitrocerámica. Las técnicas más recientes de procesado incluyen sol-gel, técnicas biomiméticas y la síntesis autopropagada a alta temperatura (SHS).

12.1. CERÁMICOS: MATERIALES CRISTALINOS

Es bastante apropiado comenzar el estudio de los cerámicos cristalinos describiendo los **silicatos**, basados en el SiO_2. Debido a que el silicio y el oxígeno conjuntamente suponen aproximadamente el 75 por ciento de los elementos presentes en la corteza terrestre (Figura 12.1), estos materiales son muy abundantes y económicos. Muchos de los cerámicos tradicionales que se utilizan pertenecen a esta categoría. Una de las mejores maneras de caracterizar las civilizaciones primitivas es

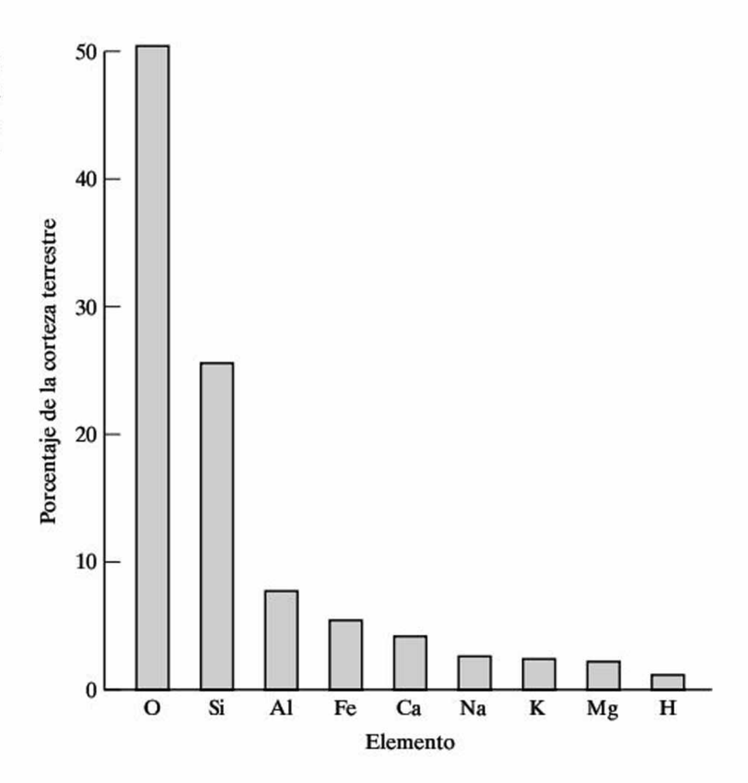


Figura 12.1. La abundancia relativa de los elementos en la corteza terrestre ilustra la disponibilidad de los minerales cerámicos, especialmente los silicatos.

por la alfarería (productos de arcilla cocida), que ha constituido un producto comercial desde aproximadamente el 4000 a.C. La alfarería forma parte de la categoría de los cerámicos conocidos como **cerámicas blancas**, que son cerámicos cocidos comerciales, con una microestructura típicamente blanca y con un tamaño de grano fino. Un ejemplo muy conocido es la porcelana china translúcida. Además de la alfarería y relacionada con los cerámicos blancos, la **arcilla** es la base de los *productos estructurales arcillosos*, como el ladrillo, la teja, el azulejo y el tubo de gres. La variedad de cerámicos de silicato refleja la gran diversidad de los minerales de silicato que están disponibles normalmente en las plantas manufactureras. En la Tabla 12.1 se resumen las composiciones generales de algunos ejemplos comunes. En la lista se incluyen refractarios basados en la arcilla refractaria. Los **refractarios** son materiales estructurales resistentes a las altas temperaturas, que juegan papeles primordiales en la industria (por ejemplo, en el proceso de obtención del acero). Cerca del 40 por ciento de la producción de la industria de los refractarios consiste en silicatos base arcilla. También se incluye en la Tabla 12.1 un representante de la industria del cemento. Este ejemplo es el cemento portland, una mezcla compleja que puede describirse como un aluminosilicato de calcio.

En la Tabla 12.2 se presentan varios ejemplos de **cerámicos de óxidos no silicatos**, donde se incluyen algunos materiales tradicionales como la magnesia (MgO), un refractario ampliamente utilizado en la industria del acero. Sin embargo, en general en la Tabla 12.2 están contenidos muchos de los materiales cerámicos más avanzados. Los **óxidos puros** son compuestos con niveles de impureza inferiores a veces al 1 por ciento en peso, y en algunos casos, niveles de impureza

Tabla 12.1. Composición[a] de algunos silicatos cerámicos.

Cerámico	Composición (% en peso)					
	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	MgO	CaO	Otros
Sílice refractaria	96					4
Ladrillo refractario	50-70	45-35				5
Mullita refractaria	28	72				—
Porcelana eléctrica	61	32	6			1
Porcelana	64	5		30		1
Cemento portland	25	9			64	2

[a] Se trata de composiciones aproximadas, en las que se indican los componentes principales. Los niveles de impureza pueden variar de forma significativa de producto a producto.

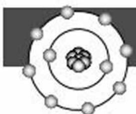
Tabla 12.2. Algunos cerámicos de óxidos no silicatos.

Composición[a]	Nombre común
Al_2O_3	Alúmine, alúmine refractaria
MgO	Magnesia, magnesia refractaria, magnesita refractaria, periclase refractaria
$MgAl_2O_4 (= MgO \cdot Al_2O_3)$	Espinela
BeO	Óxido de berilio
ThO_2	Óxido de torio
UO_2	Óxido de uranio
ZrO_2 (stabilized[b] with CaO)	Zircona estabilizada (total o parcialmente)
$BaTiO_3$	Titanato de bario
$NiFe_2O_4$	Ferrita de níquel

[a] Algunos productos, como los refractarios industriales, pueden tener distintos porcentajes en peso de adiciones de óxido e impurezas.
[b] El ZrO_2 puro experimenta una transformación de fase a 1000 °C, en la cual el cambio de estructura cristalina produce un cambio de volumen catastrófico. El material se reduce a polvo literalmente. Una adición del 10 por ciento en peso de CaO conduce a una estructura cristalina cúbica estable hasta la temperatura de fusión (en torno a 2500 °C), lo que hace de la circona «estabilizada» un refractario de gran utilidad. En la Figura 5.42 se mostró esto, con el diagrama de fase CaO—ZrO_2. Menores adiciones de CaO producen una microestructura con dos fases, en la que la circona cúbica es una de esas fases. Esta «circona parcialmente estabilizada» posee propiedades mecánicas todavía superiores, como se indica en la Sección 8.2.

del orden de partes por millón (ppm). El coste de la separación química y el procesado subsiguiente de estos materiales supone un fuerte contraste con la economía de los cerámicos de silicato fabricados a partir de los minerales disponibles localmente, y generalmente impuros. Estos materiales avanzados encuentran múltiples usos en áreas como la industria electrónica, donde se requieren especificaciones muy exigentes. Sin embargo, muchos de los productos de la Tabla 12.2 con un compuesto óxido predominante pueden contener distintos porcentajes de adiciones de óxido e impurezas. En la Tabla 12.2, el UO_2 es el mejor ejemplo de un **cerámi-**

co nuclear. Este compuesto, que contiene uranio radiactivo, es muy utilizado como combustible en reactores. La **circona parcialmente estabilizada** (PSZ, *partially stabilized zirconia*, ZrO_2) es un importante candidato para aplicaciones estructurales avanzadas, incluidas muchas para las que tradicionalmente se utilizan metales. Una clave para la sustitución potencial de los metales es el aumento de la tenacidad por un mecanismo de transformación de fase, que se explicó en la Sección 8.2. Los **cerámicos eléctricos**, como el $BaTiO_3$, y los **cerámicos magnéticos**, como el $NiFe_2O_4$ (ferrita de níquel), representan la mayor parte del mercado de los cerámicos industriales; se verán en los Capítulos 15 y 18, respectivamente.



EL MUNDO MATERIAL

Hidroxiapatita: la cerámica de nuestro propio cuerpo

Al hablar de los materiales cerámicos producidos por los ingenieros para distintas aplicaciones estructurales, podemos miramos a nosotros mismos y analizar un material cerámico diseñado por el cuerpo para la estructura de esqueleto. La hidroxiapatita (HA), de fórmula química $Ca_{10}(HPO_4)_6(OH)_2$, es el compuesto mineral principal del hueso, y representa el 43 por ciento del peso total del hueso. Distintos fosfatos cálcicos precipitan de la sangre en el hueso, y sufren transformaciones de fase para formar la HA. La estructura y propiedades mecánicas de la HA pueden variar como resultado de varias sustituciones químicas: K, Mg, Sr y Na por Ca; carbonatos por fosfatos, F por OH.

El hueso está formado de células llamadas osteoblastos. Estas células forman una matriz orgánica que contiene agua en lugar de mineral. Después de 10 días aproximadamente, el osteoide madura, permitiendo la precipitación de cristales minerales. En los humanos, el hueso nuevo alcanza el 70 por ciento de su posible grado de mineralización (capacidad mineral) en unos pocos días. Este proceso se llama *mineralización primaria*. *La mineralización secundaria* ocurre lentamente durante varios meses, y generalmente alcanza el 90 por ciento de su capacidad mineral. Parece que células llamadas osteocitos, que son osteoblastos que quedan atrapados en el hueso que estaban formando, hacen una función de control para mantener el porcentaje de mineralización «normal». La muerte



(Cortesía de R. B. Martin, Orthopaedic Research Laboratories, University of California, Davis Medical Center, Sacramento, Ca.)

de los osteocitos permite la hipermineralización (100 por ciento de capacidad mineral), lo que hace el hueso más frágil de lo normal.

La estructura de los huesos largos de nuestro esqueleto es similar a una caña de .bambú, con la capa exterior más densa, llamada hueso compacto. Este material tiene una densidad de 2.1 Mg/m^3 y en módulo elástico de 20 GPa, un valor relativamente bajo si se compara con los materiales estructurales, pero muy adecuado para los fines fisiológicos. La geometría del hueso hace que las propiedades mecánicas sean muy direccionales.

El hueso compacto, sometido a tracción según un eje paralelo a su eje cilíndrico da una resistencia típica de 135 MPa, un valor bajo comparado con los materiales de ingeniería, pero adecuado para el esqueleto. Aunque las propiedades mecánicas del hueso sean inferiores a los materiales sintéticos, el hueso tiene la ventaja sustancial de ser capaz de autorrepararse y autoconformarse. Diversos cambios en los mecanismos celulares de formación del hueso intervienen ahora para su reparación.

La respuesta mecánica del hueso depende de la cerámica mineral HA, pero también de su microestructura y de una importante fase orgánica. Este componente polimérico del hueso será el tema del capítulo siguiente, y la naturaleza del hueso como material compuesto, y sus posibles sustitutos, se tratará en el Capítulo 14.

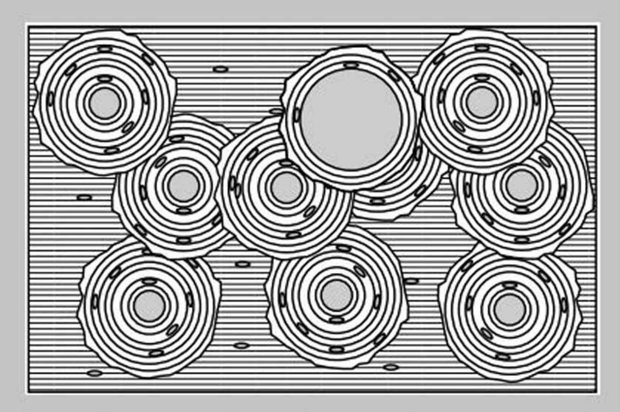


Ilustración esquemática de los osteocitos en una matriz de hueso primario. (De R. B. Martin, «Bone as a Ceramic Composite Material», en *Bioceramics—Applications of Ceramic and Glass Materials in Medicine*, Ed. J. F. Shackelford, Trans Tech Publications, Switzerland, 1999.)

En la Tabla 12.3 se lista una serie de ejemplos de **cerámicos no óxidos**. Algunos de ellos, como el carburo de silicio, han sido materiales corrientes en la industria desde hace varias décadas. El carburo de silicio se ha utilizado en elementos de hornos de calentamiento y como material abrasivo. El nitruro de silicio y otros materiales relacionados con él (como los sialones, SiAlON, nitruro silicio-alúmina), representan, junto con la circona parcialmente estabilizada, el extremo más avanzado de la tecnología de los cerámicos. En las dos últimas décadas se ha realizado una gran inversión en la investigación y desarrollo de estos materiales para producir mejores componentes de turbinas de gas. El desarrollo de un *motor cerámico* ha sido un objetivo atractivo, irrealizable hasta la fecha. Sin embargo, los materiales compuestos de matriz cerámica son todavía atractivos candidatos para motores de reacción de muy alta temperatura.

Tabla 12.3. Algunos cerámicos no oxídicos.

Composición	Nombre común
SiC	Carburo de silicio
SiN	Nitruro de silicio
TiC	Carburo de titanio
TaC	Carburo de tantalo
WC	Carburo de wolframio
B_4C	Carburo de boro
BN	Nitruro de boro
C	Grafito

[a] Algunos productos puede presentar distintos porcentajes en peso de aditivos o impurezas.

EJEMPLO 12.1

La mullita es el $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Calcúlese la fracción en peso de Al_2O_3 en un refractario de mullita.

Solución

Utilizando los datos del Apéndice 1, se tiene

$$\text{peso de 1 mol de } Al_2O_3 = [2(26.98) + 3(16.00)] \text{ uma} = 101.96 \text{ uma}$$

$$\text{peso de 1 mol de } SiO_2 = [28.09 + 2(16.00)] \text{ uma} = 60.09 \text{ uma}$$

Por tanto,

$$\text{fracción en peso de } Al_2O_3 = \frac{3(101.96)}{3(101.96) + 2(60.09)} = 0.718$$

PROBLEMA 12.1

¿Cuál es la fracción en peso del Al_2O_3 en la espinela ($MgAl_2O_4$)? (*Véase* el Ejemplo 12.1.)



12.2. VIDRIOS: MATERIALES NO CRISTALINOS

El concepto de sólido no cristalino se vio en la Sección 4.5. Como se indicó allí, los ejemplos tradicionales de este tipo de material son los **vidrios de silicato**. Al igual que en el caso de los silicatos cristalinos, estos vidrios suponen generalmente un coste moderado debido a la abundancia del silicio y el oxígeno elementales en la corteza terrestre. En la mayoría de las operaciones rutinarias de fabricación de vidrio, es fácil disponer del SiO_2 de depósitos locales de arena con una pureza adecuada. En realidad, la fabricación de productos de vidrio supone un número de toneladas mucho mayor que el implicado en la producción de cerámicos cristalinos. En la Tabla 12.4 se indican ejemplos representativos de productos comerciales de vidrio de silicato. La Tabla 12.5 ayuda a interpretar el significado de las composiciones de la Tabla 12.4 al clasificar los óxidos como generadores de red, modificadores de red (fundentes) e intermedios.

Los **generadores de red** son óxidos que forman poliedros, con bajos números de coordinación. Estos óxidos pueden conectarse con la red de tetraedros de SiO_4^{4-} asociados a la sílice vítrea. Los óxidos de elementos alcalinos y alcalinotérreos, como el Na_2 y el CaO, no forman poliedros óxidos en la estructura del vidrio sino que, en su lugar, tienden a romper la continuidad de la red de sílice. Sería interesante volver al esquema de la estructura de un vidrio alcalino-silícico de la Figura 4.25. La rotura de la red da origen al término de **modificadores de red**. Estos modificadores permiten que el vidrio se pueda articular más fácilmente al conformarlo a una temperatura dada, pero aumentan su reactividad química en condiciones de servicio. Algunos óxidos como el Al_2O_3 y el ZrO_2 no son, por sí mismos,

Tabla 12.4. Composición de algunos vidrios de silicato.

Vidrios	Composición (wt %)									
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaO	MgO	K_2O	ZnO	PbO	Otros
Sílice vítrea	100									—
Borosilicato	76	13	4	5	1					1
Ventana	72		1	14	8	4				1
Recipientes	73		2	14	10					1
Fibra E	54	8	15		22					1
Esmaltes cerámicos	60		16		7		11	6		—
Esmaltes metálicos	34	3	4				17		42	—

Tabla 12.5. Papel de los óxidos en la formación de vidrios.

Generadores de red	Óxidos intermedios	Modificadores de red
SiO_2	Al_2O_3	Na_2O
B_2O_3	TiO_2	K_2O
GeO_2	ZrO_2	CaO
P_2O_5		MgO
		BaO
		PbO
		ZnO

formadores de vidrios, pero el catión (Al^{3+} o Zr^{4+}) puede sustituir al ion Si^{4+} de la red de tetraedros, contribuyendo por lo tanto a estabilizar dicha red. Tales óxidos, que no son formadores ni modificadores de red, se conocen como **óxidos intermedios**.

Volviendo a la Tabla 12.4, es posible considerar la naturaleza de los principales vidrios de silicato comerciales:

1. La **sílice vítrea** es SiO_2 de alta pureza. *Vítreo* es sinónimo de amorfo o no cristalino. Debido a la ausencia de modificadores de red, puede soportar temperaturas de servicio superiores a 1000 °C. Se utiliza típicamente en crisoles de alta temperatura y ventanas de horno.
2. Los **vidrios de borosilicato** poseen en la red una combinación de poliedros triangulares de $B_2O_3^{3-}$ y de tetraedros de SiO_4^{4-}. Añadir al vidrio en torno al 5 por ciento en peso de Na_2O le proporciona buena conformabilidad sin sacrificar la durabilidad asociada a los óxidos formadores de vidrios. Los borosilicatos se emplean con profusión por su durabilidad en aplicaciones tales como recipientes para laboratorios químicos y utensilios de cocina. El grueso de la industria del vidrio está centrado en los **vidrios sódico-cálcicos**, con una composición de aproximadamente el 15 por ciento en peso de Na_2O, 10 por ciento en peso de CaO y 70 por ciento en peso

de SiO_2. La mayoría de los **vidrios de ventana** y los **recipientes de vidrio** pueden encontrarse dentro de un pequeño intervalo de composiciones.

3. La composición del **vidrio E** de la Tabla 12.4 representa una de las fibras de vidrio más comunes. En el Capítulo 14, será un ejemplo importante de fibra reforzante en los materiales compuestos modernos.
4. Los **esmaltes cerámicos** son recubrimientos de vidrio aplicados a cerámicos tales como la alfarería y productos de arcilla. Proporcionan una superficie bastante más impermeable en comparación con el material sin recubrimiento. Es posible controlar el aspecto superficial, como se verá en la Sección 12.5 al tratar sobre las propiedades ópticas.
5. Los **esmaltes metálicos** son recubrimientos vítreos aplicados a los metales. Con frecuencia el esmalte es más importante por suponer una barrera protectora contra los ambientes corrosivos que rodean al metal que por la apariencia superficial que proporciona. Este sistema de protección contra la corrosión se abordará en el Capítulo 19. En la Tabla 12.4 se presentan los recubrimientos vítreos y los esmaltes típicos.

En la Tabla 12.6 se muestran varios **vidrios no silicatos**. Los vidrios de óxidos no silicatos, como el B_2O_3 por ejemplo, tienen poca importancia comercial debido a su reactividad con ambientes típicos como el vapor de agua. Sin embargo, pueden emplearse como adiciones a los vidrios de silicato (por ejemplo, los vidrios comunes de borosilicato). Algunos vidrios no oxídicos han adquirido una importancia comercial significativa. Así, los vidrios de calcogenuros suelen ser semiconductores, y se verán en el Capítulo 17. La palabra calcogenuro deriva de la palabra griega *chalco*, que significa cobre, y está asociado con compuestos de S, Se y Te. Estos tres elementos forman compuestos con el cobre, así como con otros muchos iones metálicos. Las fibras de tetrafluoruro de circonio (ZrF_4) han demostrado tener unas propiedades de transmisión de luz en la región del infrarrojo superiores a las de los silicatos tradicionales.

Tabla 12.6. Algunos vidrios no silicatos.

B_2O_3	As_2Se_3	BeF_2
GeO_2	GeS_2	ZrF_4
P_2O_5		

EJEMPLO 12.2

Un vidrio sódico-cálcico común se obtiene al fundir conjuntamente Na_2CO_3, $CaCO_3$ y SiO_2. Los carbonatos se degradan, liberando burbujas de gas CO_2, que ayudan a mezclar el vidrio fundido. Para un contenedor de vidrio de 1000 kg (15 por ciento en peso de Na_2O, 10 por ciento en peso de CaO, 75 por ciento en peso de SiO_2), ¿cuál es la fórmula de la carga inicial de partida (porcentaje en peso de Na_2CO_3, $CaCO_3$ y SiO_2)?

SOLUCIÓN

1000 kg de vidrio contienen 150 kg de Na_2O, 100 kg de CaO y 750 kg de SiO_2.

Utilizando los datos del Apéndice 1, se obtiene

peso de 1 mol de Na_2O = 2(22.99) + 16.00 = 61.98 uma

peso de 1 mol de Na_2CO_3 = 2(22.99) + 12.00 + 3(16.00) = 105.98 uma

peso de 1 mol de CaO = 40.08 + 16.00 = 56.008 uma

peso de 1 mol de $CaCO_3$ = 40.008 + 12.00 + 3(16.00) = 100.008 uma

$$Na_2CO_3 \text{ requerido} = 150 \text{ kg} \times \frac{105.98}{61.98} = 256 \text{ kg}$$

$$CaCO_3 \text{ requerido} = 100 \text{ kg} \times \frac{100.08}{56.08} = 178 \text{ kg}$$

$$SiO_2 \text{ requerido} = 750 \text{ kg}$$

La fórmula de la carga es

$$\frac{256 \text{ kg}}{(256 + 178 + 750) \text{ kg}} \times 100 = 21.6\% \text{ en peso de } Na_2CO_3$$

$$\frac{178 \text{ kg}}{(256 + 178 + 750) \text{ kg}} \times 100 = 15.0\% \text{ en peso de } CaCO_3$$

$$\frac{750 \text{ kg}}{(256 + 178 + 750) \text{ kg}} \times 100 = 63.3\% \text{ en peso de } SiO_2$$

PROBLEMA 12.2

En el Ejemplo 12.2 se calculó una composición de la carga para un vidrio sódico-cálcico común. Con el fin de mejorar la resistencia química y las propiedades en servicio, a menudo se añade Al_2O_3 al vidrio. Esto puede hacerse adicionando feldespato sódico (albita), $Na(AlSi_3)O_{12}$, a la fórmula de la carga. Calcúlese la fórmula del vidrio obtenido si 2000 kg de la fórmula primera son completados con 100 kg de este feldespato.

12.3. VITROCERÁMICAS

Las **vitrocerámicas** son unos de los materiales cerámicos más sofisticados, pues combinan la naturaleza de los cerámicos cristralinos y los vidrios. El resultado es un producto con unas características especialmente atractivas. Las vitrocerámicas comienzan por obtenerse como un producto común de vidrio. Una ventaja importante es su capacidad para ser conformadas y obtener ciertos productos de una forma tan económica y precisa como los vidrios. Una vez obtenido el producto con la

forma deseada, y por medio de un tratamiento térmico cuidadosamente controlado, cristaliza cerca del 90 por ciento del material vítreo (*véase* la Figura 10.37). El tamaño de grano final de las cristalitas está generalmente entre 0.1 y 1 μm. La pequeña cantidad de vidrio residual rellena de forma efectiva el volumen entre los distintos granos, dando lugar a una estructura libre de poros. El producto vitrocerámico final está caracterizado por una resistencia al impacto mecánico y al choque térmico muy superior a las de los cerámicos convencionales. En el Capítulo 6 se trató la sensibilidad de los cerámicos a la fractura frágil. La resistencia de las vitrocerámicas al impacto mecánico es consecuencia de la eliminación de los poros, que actúan como puntos de concentración de tensiones. La resistencia al choque térmico es el resultado de los bajos coeficientes de dilatación característicos de estos materiales. La importancia de este concepto se demostró en la Sección 7.4.

Se ha hecho mención a la importancia de un tratamiento térmico, cuidadosamente controlado, para producir la microestructura uniforme de grano fino de las vitrocerámicas. La teoría del tratarmiento térmico (cinética y reacciones en estado sólido) se trató en el Capítulo 10. Por ahora, es necesario recalcar que la recristalización de un vidrio es un proceso de estabilización. Tal transformación comienza (o es nucleada) en algunas impurezas de la frontera entre fases. En el caso de un vidrio ordinario en estado fundido, la cristalización tenderá a nuclearse en unos pocos puntos aislados a lo largo de la superficie del recipiente que contiene el fundido, seguido del crecimiento de unos cuantos cristales de gran tamaño. La estructura resultante es basta y no uniforme. Las vitrocerámicas se diferencian por la presencia de un cierto porcentaje de un agente nucleante como el TiO_2. Una dispersión fina de partículas pequeñas de TiO_2 proporciona una densidad de núcleos de hasta 10^{12} por milímetro cúbico. Hay cierta controversia en torno al papel exacto que desempeñan los agentes nucleantes como el TiO_2. En algunos casos, parece que el TiO_2 contribuye como una segunda fase finamente dispersa y vítrea de TiO_2—SiO_2, que es inestable y cristaliza, iniciando por tanto la cristalización del sistema completo. Para una composición dada, existen unas temperaturas óptimas para la nucleación y crecimiento de las pequeñas cristalitas.

En la Tabla 12.7 se muestran las principales vitrocerámicas comerciales. Con diferencia, el ejemplo más importante es el sistema LiO_2—Al_2O_3—SiO_2. Varios materiales comerciales con esta composición presentan una resistencia excelente al choque térmico debido al bajo coeficiente de dilatación del cerámico cristalizado.

Tabla 12.7. Composición de algunas vitrocerámicas.

Vitrocerámicas	Composición (wt %)							
	SiO_2	Li_2O	Al_2O_3	MgO	ZnO	B_2O_3	TiO_2[a]	P_2O_5[a]
Sistema Li_2O—Al_2O_3—SiO_2	74	4	16				6	
Sistema MgO—Al_2O_3—SiO_2	65		19	9			7	
Sistema Li_2O—MgO—SiO_2	73	11		7		6		3
Sistema Li_2O—ZnO—SiO_2	58	23			16			3

Fuente: Datos de P. W. McMillan, *Glass-Ceramics*, 2nd ed., Academic Press, Inc., New York, 1979.
[a] Agentes nucleantes.

La presencia de cristalitos de $LiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, con un coeficiente de dilatación muy bajo, o $LiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (eucriptita β), que posee realmente un coeficiente de dilatación negativo, contribuyen a este bajo coeficiente de expansión térmica.

EJEMPLO 12.3

¿Cuál sería la composición (tanto por ciento en peso) de una vitrocerámica compuesta completamente por $LiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$?

SOLUCIÓN

Utilizando los datos del Apéndice 1, se obtiene

$$\text{peso de 1 mol de } Li_2O = 2(6.94) + 16.00 = 29.88 \text{ uma}$$

$$\text{peso de 1 mol de } Al_2O_3 = 2(26.98) + 3(16.00) = 101.96 \text{ uma}$$

$$\text{peso de 1 mol de } SiO_2 = 28.09 + 2(16.00) = 60.09 \text{ uma}$$

con lo que

$$\%\text{ en peso de } Li_2O = \frac{29.88}{29.88 + 101.96 + 4(60.09)} \times 100 = 8.0\%$$

$$\%\text{ en peso de } Al_2O_3 = \frac{101.96}{29.88 + 101.96 + 4(60.09)} \times 100 = 27.4\%$$

$$\%\text{ en peso de } SiO_2 = \frac{4(60.09)}{29.88 + 101.96 + 4(60.09)} \times 100 = 64.6\%$$

PROBLEMA 12.3

¿Cuál sería el porcentaje, en moles de LiO_2, Al_2O_3, SiO_2 y TiO_2, en la composición de la primera vitrocerámica comercial de la Tabla 12.7? (*Véase* el Ejemplo 12.3.)

12.4. PROCESADO DE CERÁMICOS Y VIDRIOS

La Tabla 12.8 resume algunas de las principales técnicas de procesado de cerámicos y vidrios. Muchas de ellas son analogías directas del procesado de metales presentado en la Tabla 11.10. Sin embargo, la forja no existe como tal para los cerámicos, y el conformado por deformación de éstos está limitado por su inherente fragilidad. Aunque las deformaciones en frío y en caliente no son prácticas, se dispone de una mayor variedad de técnicas de moldeo. La **colada en fusión** hace referencia a un proceso equivalente a la colada de los metales. Ésta no es una técnica predominante en los cerámicos debido a sus generalmente altas temperaturas de fusión. Algunas cerámicas refractarias de baja porosidad se fabrican así, pe-

Tabla 12.8. Algunos de los principales métodos de procesado para cerámicos y vidrios.

Colada en fusión
Moldeo en barbotina
Sinterizado
Compresión isostática en caliente (HIP)
Conformado de vidrio
Desvitrificación controlada
Procesado sol-gel
Procesado biomimético
Síntesis autopropagada a alta temperatura (SHS)

ro a un coste relativamente alto. El **moldeo en barbotina**, que se muestra en la Figura 12.2, es una técnica más típica de procesado de cerámicos. La colada se realiza a temperatura ambiente. La barbotina es una mezcla de polvo y agua que se vierte en un molde poroso. La mayor parte del agua es absorbida por el molde, dejando una preforma de polvo relativamente rígida que se puede extraer del molde. Para conseguir un producto resistente, se debe calentar la pieza. Al principio, el agua absorbida que queda es extraída. La **calcinación** se hace a temperaturas más altas, normalmente por encima de 1000 °C. Como en la pulvimetalurgia, la mayor parte de la resistencia de la pieza calcinada se debe a la difusión en estado sólido. En muchos cerámicos (especialmente la porcelana) intervienen otras reacciones a alta temperatura. El agua químicamente combinada puede ser extraída, pueden tener lugar diversos cambios de fase y se pueden formar importantes fases vítreas, tales como los silicatos. El sinterizado es la analogía directa de la pulvimetalurgia. Este tema se introdujo en la Sección 6.6. Las altas temperaturas de fusión de los cerámicos comunes hacen que el sinterizado sea una técnica de procesado muy extendida. Como sucede con la pulvimetalurgia, la compresión isostática en caliente está encontrando cada vez más aplicaciones en cerámicos, especialmente para proporcionar productos completamente densos con propiedades mecánicas superiores. Las Figuras 12.3 y 12.4 representan procesos típicos de **conformado de vidrio**. La naturaleza viscosa del estado vítreo juega un papel muy importante en esta secuencia de pasos de procesado (*véase* también la Sección 6.6). La **desvitrificación controlada** (es decir, recristalización) lleva a la formación de vitrocerámicas, tema que se puso de relieve con anterioridad (*véanse* las Secciones 10.6 y 12.3). El **procesado sol-gel** se encuentra entre las nuevas tecnologías que se están desarrollando más rápidamente para la fabricación de cerámicos y vidrios. En los cerámicos, este método permite la formación de partículas uniformes y finas de alta pureza a temperaturas relativamente bajas. Estos polvos se pueden sinterizar a continuación hasta conseguir una alta densidad con sus correspondientes buenas propiedades mecánicas. En tales técnicas, la característica fundamental es la formación de una disolución organometálica. La fase dispersa «sol» se convierte en un «gel» rígido, el cual, a su vez, se reduce hasta su composición final por medio de diversos tratamientos térmicos. Una ventaja clave del proceso sol-gel es que el producto que se forma inicialmente mediante este procedimiento de fase líquida

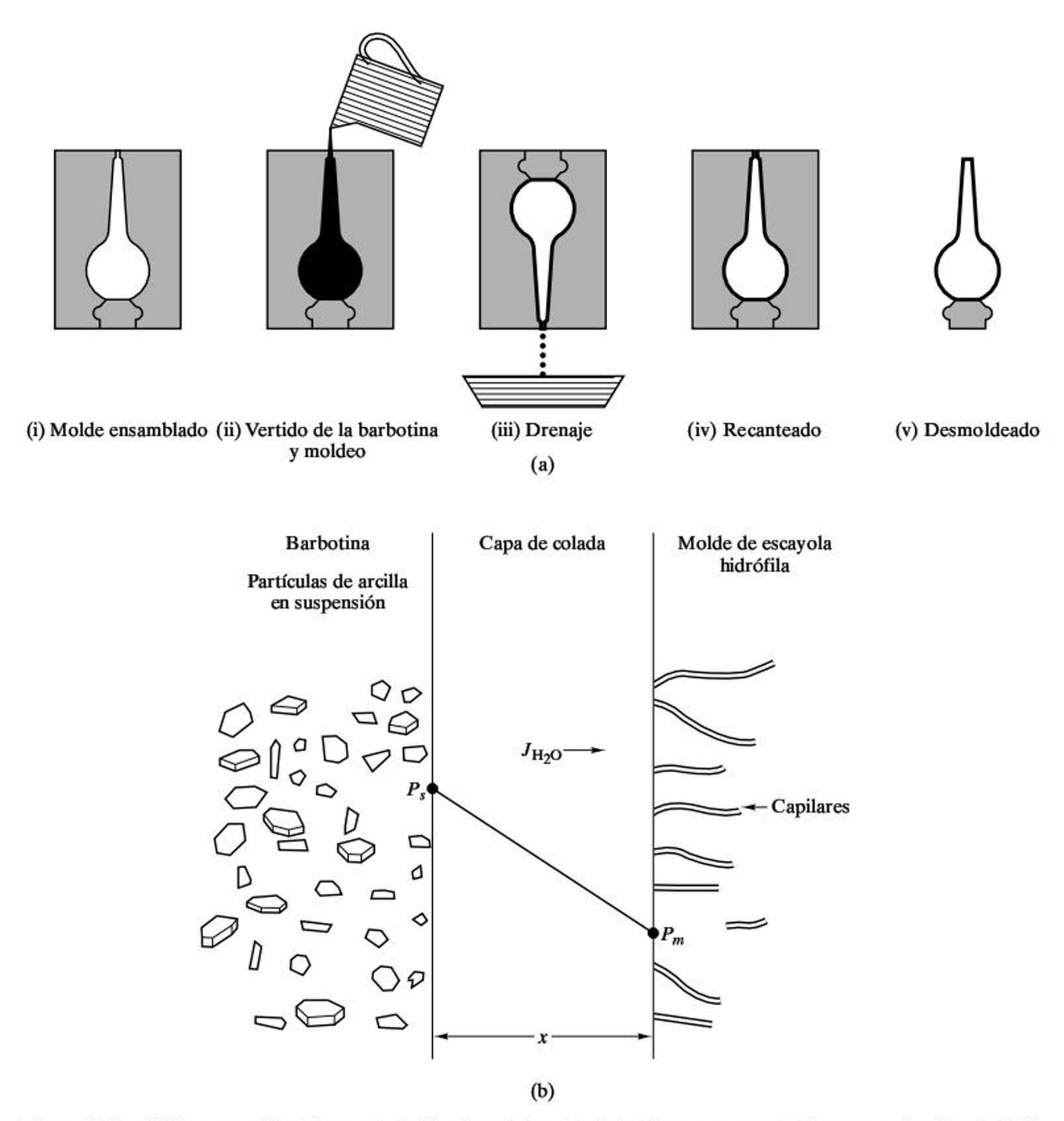
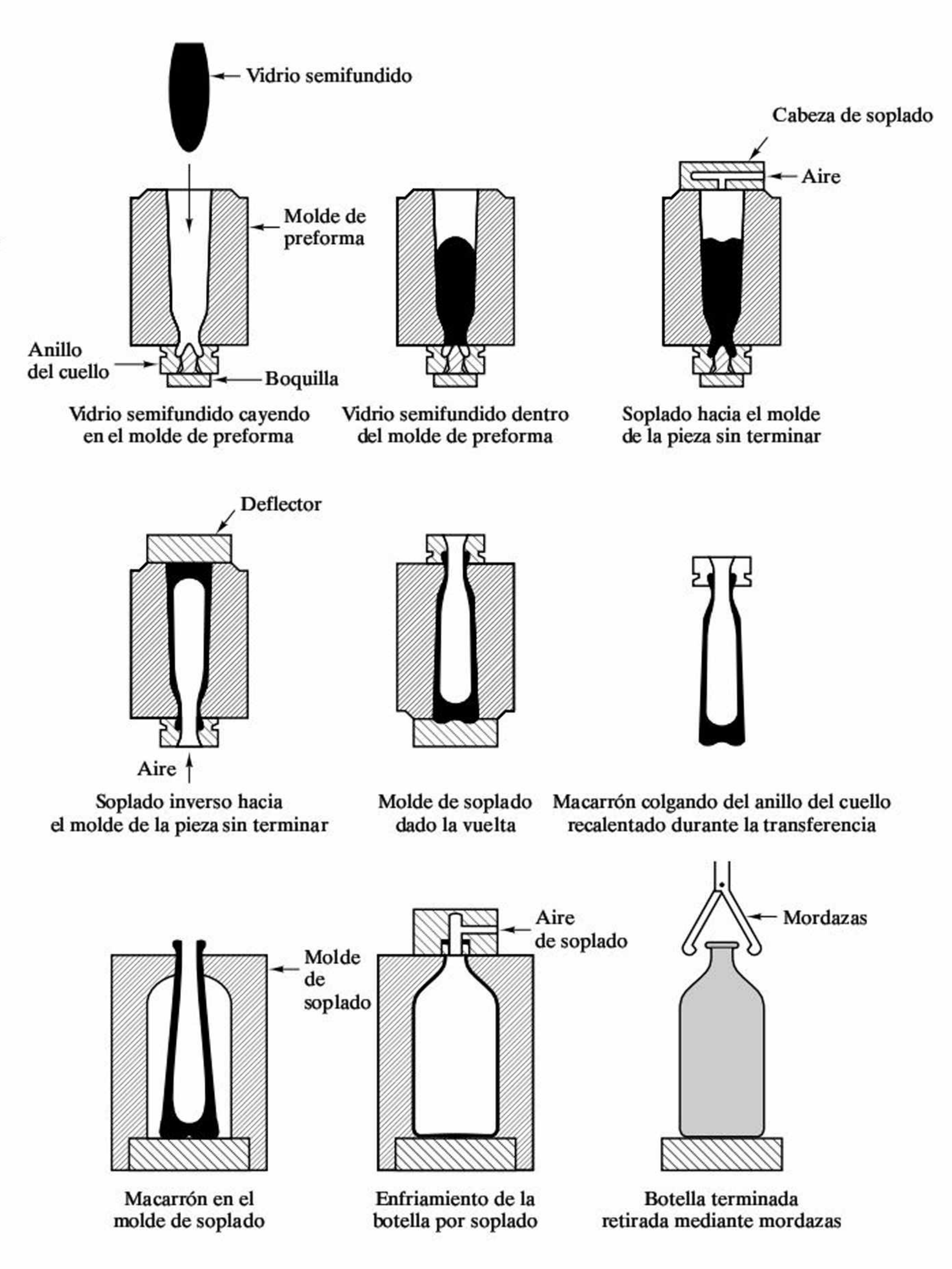


Figura 12.2. (a) Esquema del moldeo en barbotina de cerámicos. La barbotina es una mezcla de agua y polvo. (Según F. H. Norton, *Elements of Ceramics*, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., 1974.) (b) La mayor parte del agua es absorbida por el molde poroso. La forma final debe calcinarse a elevada temperatura para producir una pieza estructuralmente resistente. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.)

puede ser calcinado a temperaturas más bajas, comparadas con las de los procesos convencionales para cerámicos. La reducción de costes por tener menores temperaturas de calcinación puede ser significativa.

Recientemente, los ingenieros de cerámicos se han dado cuenta de que ciertos procesos de fabricación de cerámicas naturales, tales como la formación de capa-

Figura 12.3. El conformado de un envase de vidrio requiere un control cuidadoso de la viscosidad del material en varias etapas. (De F. H. Norton, *Elements of Ceramics*, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., 1974)



razones marinos, llevan el procedimiento del procesado en fase líquida a su finalización total. La Figura 12.5 ilustra la formación del caparazón de un molusco (una oreja de mar) que tiene lugar completamente en un medio acuoso a temperatura ambiente, *sin* ninguna etapa de calcinación en absoluto. Entre las características atractivas de esta biocerámica natural, además de su fabricación en condiciones ambiente con materiales fácilmente disponibles, se incluyen una microestructura

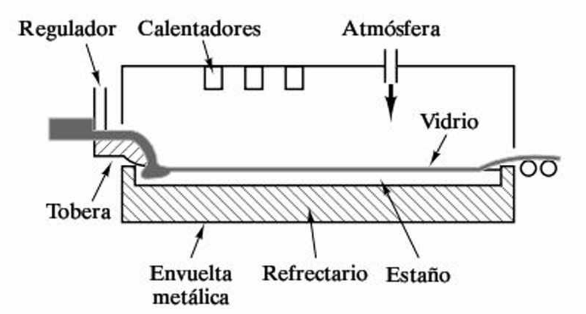


Figura 12.4. La alta planitud de las actuales planchas de vidrio para arquitectura es el resultado de un proceso de flotación de la lámina de vidrio sobre estaño fundido. (De *Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, *Ceramics and Glasses*, ASM International, OH, 1991.)

Capa de células
Componentes de la matriz insolubles
Componentes de la matriz solubles
Fase mineral ($CaCO_3$)

5 μm

(a) (b)

Figura 12.5. (a) Esquema de la formación de un caparazón de oreja de mar. Se muestra una capa de nácar, compuesta de plaquetas de $CaCO_3$ unidas por moléculas orgánicas (proteínas y azúcares). La producción de dichas estructuras resistentes a fractura por medio sintéticos se conoce como procesado biomimético. [Según A. Heuer *et al.*, *Science, 255* 1098-1105 (1992).] (b) Micrografía electrónica de barrido de la estructura de las plaquetas de nácar. (Cortesía de Mehmet Sarikaya, University of Washington.)

final que es de grano fino con ausencia de porosidad y microgrietas y una alta resistencia y una alta tenacidad de fractura resultantes. Dichas biocerámicas se producen normalmente a baja velocidad y con un abanico de composiciones limitado, normalmente carbonato cálcico, fosfato cálcico, sílice u óxido de hierro.

Procesado biomimético es el nombre que se da a las estrategias de fabricación de cerámicos de ingeniería que imitan procesos tales como los que se ilustran en la Figura 12.5, es decir, síntesis acuosa y a baja temperatura de óxidos, sulfuros

y otros cerámicos mediante la adaptación de principios biológicos. Se han identificado tres aspectos clave en este proceso: (1) que sucede dentro de microambientes específicos (que implican la estimulación de la formación del cristal en ciertas localizaciones funcionales y la inhibición del proceso en otros puntos), (2) la producción de un mineral concreto con un tamaño de cristal y orientación definidos, y (3) un crecimiento macroscópico mediante el empaquetamiento de muchas unidades elementales juntas (que conducen a una única estructura compuesta y que puede acomodar posteriores etapas de crecimiento y reparación). Este proceso natural tiene lugar en los huesos y en el esmalte dental, al igual que en los caparazones. Los procesos de ingeniería biomimética no han sido capaces todavía de duplicar el sofisticado nivel de control que exhiben los materiales naturales. Sin embargo, se han obtenido resultados prometedores en esta dirección. Un ejemplo simple es la adición de polímeros solubles en agua a las mezclas de cemento portland, reduciendo así el daño por congelación-descongelación mediante la inhibición del crecimiento de cristales de hielo grandes. Las partículas de cemento de tipo cerámico se parecen al tejido biológico duro. La adición de un polímero puede cambiar las reacciones de endurecimiento, la microestructura y las propiedades de los productos de cemento de la misma forma que los biopolímeros extracelulares contribuyen a las propiedades de los huesos y de los caparazones. La investigación actual sobre el procesado biomimético se centra en el control de la nucleación y del crecimiento de los cristales en cerámicos avanzados usando polímeros orgánicos e inorgánicos y biopolímeros.

Un último apunte de importancia en relación con el procesado biomimético es que una característica atractiva más de la formación natural de los huesos y caparazones es que representa un **procesado a forma final**; es decir, el «producto», una vez conformado, no requiere una operación final para obtener su geometría. Gran parte del esfuerzo de los últimos años tanto para los metales de ingeniería como para los cerámicos se puede describir como **procesado a forma casi final**, en el cual el objetivo es minimizar las operaciones finales de obtención de su geometría. El conformado superplástico de las aleaciones metálicas y el procesado sol-gel de cerámicos y vidrios son ejemplos de ello. Por contra, los biominerales se forman como piezas relativamente grandes y densas en un proceso de «frente móvil» en el cual las unidades elementales se mineralizan secuencialmente. El conformado a forma final de un material denso representa un nivel excepcional de control microestructural.

La Figura 12.6 ilustra una última clase de procesado de cerámicos, **la síntesis autopropagada a alta temperatura** (SHS, *self-propagating high temperature synthesis*). Esta nueva técnica implica el uso de la importante cantidad de calor desprendida por ciertas reacciones químicas, una vez que han comenzado, para mantener la reacción y producir el producto final. Por ejemplo, la ignición de una reacción de polvo de titanio en una atmósfera de nitrógeno gaseoso produce una cantidad inicial de nitruro de titanio [$Ti(s) + 1/2N_2(g) = TiN(s)$]. La importante cantidad de calor desprendida por esta reacción altamente exotérmica puede ser suficiente para producir un frente de combustión que pasa a través del polvo de titanio restante, manteniendo la reacción y transformando todo el titanio en el producto TiN. Aunque implica altas temperaturas, el SHS comparte una ventaja con

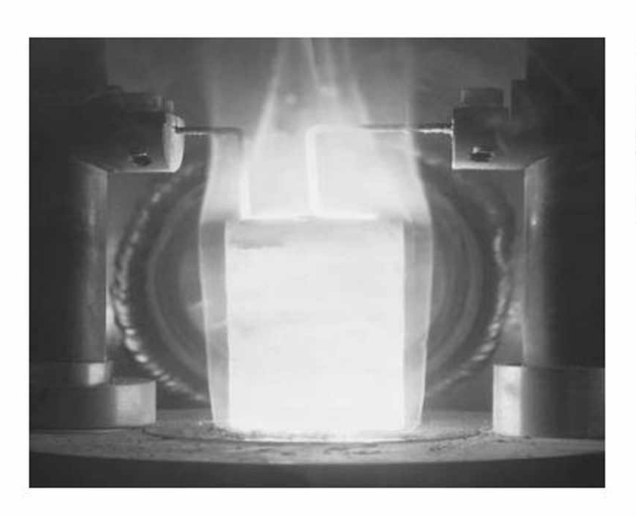


Figura 12.6. Ignición por la parte superior de una preforma de polvo de titanio en atmósfera de gas nitrógeno, provocando una reacción automantenida en toda la muestra, y su completa conversión a TiN. La «Síntesis Autopropagada a Altas Temperaturas» (SHS) es un ejemplo de nuevas técnicas para el procesado de materiales avanzados. (Cortesía de Zuhair Munir, University of California, Davis.)

los procesados sol-gel y biomimético, a relativamente baja temperatura, a saber, los ahorros de energía, ya que la alta temperatura en SHS proviene de las reacciones autosostenidas. Además, el SHS es un proceso simple que proporciona productos relativamente puros y la posibilidad de la formación y la densificación simultáneas del producto. Una extensa variedad de materiales se conforman así. Generalmente se producen en forma de polvo, aunque se pueden fabricar productos densos mediante un sinterizado posterior o la aplicación simultánea de presión u operaciones de moldeo durante la combustión. Además del conformado de cerámicos mediante SHS, se pueden producir compuestos intermetálicos (por ejemplo, TiNi) y materiales compuestos.

EJEMPLO 12.4

Al calcinar 5 kg de caolín, $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$, en un horno de laboratorio para producir un cerámico de aluminosilicato, ¿cuánta H_2O se extrae?

SOLUCIÓN

Como en el Ejemplo 9.12, nótese que

$$Al_2(Si_2O_5)(OH_4) = Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$$

y

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{\text{calor}} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O\uparrow$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol de } Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O &= [2(26.98) + 3(16.00)] \text{ uma} \\ &\quad + 2[28.09 + 2(16.00)] \text{ uma} \\ &\quad + 2[2(1.008) + 16.00] \text{ uma} \\ &= 258.2 \text{ uma} \end{aligned}$$

y

$$2 \text{ moles de } H_2O = 2[2(1.008) + 16.00] = 36.03 \text{ uma}$$

Como resultado, la masa de H_2O que se extrae será

$$m_{H_2O} = \frac{36.03 \text{ uma}}{258.2 \text{ uma}} \times 5 \text{ kg} = 0.698 \text{ kg} = 698 \text{ g}$$

EJEMPLO 12.5

Supóngase que la botella de vidrio fabricada en la Figura 12.3 se forma a una temperatura de 680 °C con una viscosidad de 10^7 P (poises). Si la energía de activación para la deformación viscosa del vidrio es 460 kJ/mol, calcúlese el intervalo de recocido para este producto.

Solución

Siguiendo los métodos de la Sección 6.6, se tiene una aplicación de la Ecuación 6.20:

$$\eta = \eta_0 e^{+Q/RT}.$$

Para 680 °C = 953 K,

$$10^7 \text{ P} = \eta_0 e^{+(460 \times 10^3 \text{ J/mol})/[8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}](953 \text{ K})},$$

es decir,

$$\eta_0 = 6.11 \times 10^{-19} \text{ P}.$$

Para el intervalo de recocido, $\eta = 10^{12.5}$ a $10^{13.5}$ P. Para $\eta = 10^{12.5}$ P,

$$T = \frac{460 \times 10^3 \text{ J/mol}}{[8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}] \ln (10^{12.5}/6.11 \times 10^{-19})} = 782 \text{ K} = 509 \text{ °C}.$$

Para $\eta = 10^{13.5}$ P,

$$T = \frac{460 \times 10^3 \text{ J/mol}}{[8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}] \ln (10^{13.5}/6.11 \times 10^{-19})} = 758 \text{ K} = 485 \text{ °C}.$$

Por lo tanto,

$$\text{intervalo de recocido} = 485 \text{ a } 509 \text{ °C}.$$

PROBLEMA 12.4

Al adaptar la operación de calcinación de laboratorio del Ejemplo 12.4 a un nivel de producción, se queman 6.05×10^3 kg de caolín. ¿Cuánta H_2O se extrae en este caso?

PROBLEMA 12.5

Para la producción de botellas de vidrio descrita en el Problema 12.5, calcúlese el intervalo de fusión para este proceso de fabricación.

RESUMEN

Los cerámicos y vidrios representan una amplia familia de materiales para ingeniería. El término *cerámico* está asociado a materiales predominantemente cristalinos. Los silicatos son un ejemplo abundante y económico utilizado en muchos productos industriales y de consumo. Los óxidos no silicatos, como el MgO, se emplean a menudo como refractarios, combustibles nucleares y materiales electrónicos. La circona parcialmente estabilizada (PSZ) es un candidato principal para componentes de motores que deban trabajar a alta temperatura. Los cerámicos no oxídicos incluyen el nitruro de silicio, otro buen candidato para componentes de motores.

Los vidrios son sólidos no cristalinos similares químicamente a los cerámicos cristalinos. La categoría predominante es la de los silicatos, que comprende materiales desde la sílice vítrea de alta temperatura (muy cara) hasta los vidrios sódico-cálcicos comunes de ventana. Los recubrimientos vítreos protectores y decorativos en los cerámicos y metales se conocen con el nombre de recubrimientos vítreos y esmaltes, respectivamente. Muchos vidrios de silicato contienen cantidades sustanciales de otros componentes óxidos, aunque el uso comercial de los vidrios óxidos en los que no intervienen los silicatos es bastante limitado. Algunos vidrios no oxídicos han encontrado utilización comercial (por ejemplo, los vidrios de calcogenuros como semiconductores amorfos).

Las vitrocerámicas son productos que se procesan inicialmente como un vidrio y a a continuación cristalizan mediante un proceso controlado para obtener un cerámico denso, con un tamaño de grano fino, con una excelente resistencia mecánica y al choque térmico. La mayoría de las vitrocerámicas comerciales pertenecen al sistema Li_2O—Al_2O_3—SiO_2, cuyos compuestos se caracterizan por el coeficiente de dilatación excepcionalmente bajo.

Los cerámicos se pueden conformar por colada en fusión, que es similar a la colada de los metales. El moldeo en barbotina es más habitual. La barbotina es una suspensión de arcilla en agua que se calcina en un proceso similar al de la pulvimetalurgia. Este proceso, principalmente en estado sólido, es generalmente mucho menos costoso que la colada en fusión, que, para un material dado, se debe hacer a temperaturas considerablemente más altas. El sinterizado y la compresión isostática en caliente (HIP) son analogías directas de los métodos pulvimetalúrgicos. El conformado del vidrio implica un cuidadoso control de la viscosidad del silicato líquido superenfriado. Las vitrocerámicas requieren una etapa adicional de desvitrificación controlada para formar un producto de grano fino totalmente cristalino. El procesado sol-gel se está desarrollando rápidamente como método para fabricar cerámicos, vidrios y vitrocerámicas empezando con un procedimiento de sol (solución líquida). El procesado biomimético, que imita los procesos de fabricación na-

tural, promueve el uso de un procedimiento de fase líquida en la producción económica de productos de mayor calidad. La síntesis autopropagada a alta temperatura (SHS) usa el calor producido por ciertas reacciones químicas para producir un cerámico. Este proceso de ahorro de energía produce productos económicos de alta pureza.

TÉRMINOS CLAVE

arcilla
brillo superficial
cerámica blanca
cerámico cristalino
cerámico electrónico
cerámico no oxídico
cerámico nuclear
cerámico magnético
choque térmico
coeficiente de dilatación lineal
conductividad térmica
color
deformación viscosa
diagrama polar
esmalte
fatiga estática
fluencia
formador de red
fractura frágil
incremento de la tenacidad por transformación
índice de refracción
intermediario
intervalo de fusión
intervalo de trabajo
ley de Fourier
ley del coseno
material traslúcido
modelo de grieta de Griffith
modificador de red
módulo de rotura
nucleación
opacidad
óxido puro
propiedad óptica
punto de ablandamiento
punto de recocido
recubrimiento vítreo
reflectividad
reflexión difusa
reflexión especular
refractario
silicato
sílice vítrea
temperatura de transición vítrea
transparencia
vidrio
vidrio de borosilicato
vidrio E
vidrio sódico-cálcico
vidrio templado
viscosidad
vitrocerámica
circona parcialmente estabilizada

REFERENCIAS

Chiang, Y., D. P. Birnie III y **W. D. Kingery,** *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.

Doremus, R. H., *Glass Science*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.

Engineered Materials Handbook, Vol. 4, *Ceramics and Glasses*, ASM International, Ohio, 1991.

Reed, J. S., *Principles of Ceramic processing*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1995.

PROBLEMAS

Sección 12.1 • Cerámicos: materiales cristalinos

12.1. Como se indicó en el análisis referente al diagrama de fase Al_2O_3—SiO_2 (Figura 9.23), es deseable tener una mullita rica en alúmina para asegurar que el producto es refractario (resistente a la temperatura). Calcúlese la composición de un refractario obtenido por adición de 2.5 kg de Al_2O_3 a 100 kg de mullita estequiométrica.

12.2. Es posible obtener una arcilla refractaria de composición sencilla calentando caolín, $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$, eliminando el agua de hidratación. Calcúlese la composición (basada en el tanto por ciento en peso) del refractario resultante. (Nótese que este proceso se introdujo en el Ejemplo 5.11 considerando el diagrama de fase del Al_2O_3—SiO_2.)

12.3. Empleando los resultados del Problema 12.2 y el Ejemplo 9.12, calcúlese el porcentaje en peso de SiO_2 y mullita presentes en la microestructura final de una arcilla refractaria obtenida por calentamiento del caolín.

12.4. Estímese la densidad de **(a)** una circona parcialmente estabilizada (con un 4 por ciento en peso de CaO)

como la media ponderada por el peso de las densidades del ZrO_2 (= 5.60 Mg/m^3) y del CaO (= 3.35 Mg/m^3), y **(b)** una circona completamente estabilizada con un 8 por ciento de CaO.

12.5. La razón principal para la introducción de los materiales cerámicos en los diseños de motores de automóvil es la posibilidad de trabajar con mayores temperaturas y, por tanto, incrementar la eficiencia del proceso. Una consecuencia secundaria de esta sustitución, sin embargo, es la reducción de masa. En el caso de que se reemplacen 2 kg de fundición de hierro (densidad = 7.15 Mg/m^3) por un volumen equivalente de circona parcialmente estabilizada (densidad = 5.50 Mg/m^3), calcúlese la reducción de masa.

12.6. Calcúlese la reducción de masa que se produce cuando se utiliza nitruro de silicio (densidad = 3.18 Mg/m^3) en lugar de 2 kg de fundición de hierro (densidad = 7.15 Mg/m^3).

Sección 12.2 • Vidrios: materiales no cristalinos

12.7. La carga para obtener un vidrio de ventana contiene 400 kg de Na_2CO_3, 300 kg de $CaCO_3$ y 1300 kg de SiO_2. Calcúlese la fórmula del vidrio resultante.

12.8. Para el vidrio de ventana del Problema 12.7, calcúlese la fórmula de dicho vidrio si la carga se ve suplementada con 100 kg de feldespato de cal (anortita), $Ca(Al_2Si_2)O_8$.

12.9. Un sustituto económico de la sílice vítrea es un vidrio de alto contenido en sílice obtenido por disolución de la fase rica en B_2O_3 a partir de un vidrio borosilícico con dos fases. (La microestructura porosa resultante se densifica por calentamiento.) Una composición de partida típica es 81 por ciento en peso de SiO_2, 4 por ciento en peso de Na_2O, 2 por ciento en peso de Al_2O_3 y 13 por ciento en peso de B_2O_3. Una composición final típica es 96 por ciento en peso de SiO_2, 1 por ciento en peso de Al_2O_3 y 3 por ciento en peso de B_2O_3. ¿Qué cantidad de producto (en kg) se produciría a partir de 100 kg de material de partida, suponiendo que no hay pérdida de SiO_2 por disolución?

12.10. ¿Qué cantidad de B_2O_3 (en kilogramos) es eliminada por disolución en el proceso de obtención del vidrio descrito en el Problema 12.9?

12.11. Un nuevo material electrónico conlleva la dispersión de pequeñas partículas de silicio en una matriz vítrea. Estos «puntos cuánticos» se describen en la Sección 12.5. Si se dispersan 4.85×10^{16} partículas de silicio por mm^3 de vidrio, correspondientes a un contenido total del 5 por ciento en peso, calcúlese el tamaño medio de partícula de los puntos cuánticos. (Supóngase que las partículas son esféricas y téngase en cuenta que la densidad de la matriz de vidrio silícico es 2.60 Mg/m^3.)

12.12. Calcúlese la distancia media de separación entre los centros de partículas de silicio adyacentes en el material con puntos cuánticos del Problema 12.11. (Para simplificar, supóngase una disposición cúbica simple de las partículas dispersas.)

Sección 12.3 • Vitrocerámicas

12.13. Supóngase que el TiO_2 en una vitrocerámica $Li_2O—Al_2O_3—SiO_2$ está uniformemente distribuido, con una dispersión de 10^{12} partículas por milímetro cúbico y una cantidad total del 6 por ciento en peso. ¿Cuál es el tamaño medio de las partículas de TiO_2? (Supóngase que las partículas son esféricas. La densidad de la vitrocerámica es 2.85 Mg/m^3 y la del TiO_2 es 4.26 Mg/m^3.)

12.14. Repítase el Problema 12.13 para una dispersión del 3 por ciento en peso de P_2O_5 con una concentración de 10^{12} partículas por milímetro cúbico. (La densidad del P_2O_5 es 2.39 Mg/m^3.)

12.15. ¿Cuál es el porcentaje global en volumen de TiO_2 en la vitrocerámica descrita en el Problema 12.13?

12.16. ¿Cuál es el porcentaje global en volumen de P_2O_5 en la vitrocerámica descrita en el Problema 12.14?

12.17. Calcúlese la distancia media de separación entre los centros de partículas de TiO_2 adyacentes en la vitrocerámica descrita en los Problemas 12.13 y 12.15. (*Véase* el Problema 12.12.)

12.18. Calcúlese la distancia media de separación entre los centros de partículas de P_2O_5 adyacentes en la vitrocerámica descrita en los Problemas 12.14 y 12.16. (*Véase* el Problema 12.12.)

Sección 12.4 • Procesado de cerámicos y vidrios

12.19. Para el cerámico del Ejemplo 12.4, úsese el diagrama de fases del $Al_2O_3—SiO_2$ del Capítulo 9 para determinar la máxima temperatura de calcinación que evita la formación de un líquido rico en sílice.

12.20. ¿Cómo cambiaría la respuesta al Problema 12.19 si el cerámico que se calcina estuviese compuesto de dos partes de Al_2O_3 combinadas con una de caolín?

12.21. Para simplificar los cálculos del procesado, se puede tomar la temperatura a la que se le da forma a la botella de vidrio de la Figura 12.3 como la temperatura de ablandamiento (a la que $\eta = 10^{7.6}$ P) y la temperatura de recocido subsecuente como el punto de recocido (al que $\eta = 10^{13.4}$ P). Si la secuencia de procesado de la botella de vidrio de la Figura 12.3 supone una temperatura de conformado de 700 °C para un vidrio con una energía de activación de deformación viscosa de 475 kJ/mol, calcúlese la temperatura de recocido adecuada.

12.22. Usando la aproximación del Problema 12.21, supóngase que un cambio en los proveedores de materia prima varía la composición del vidrio de forma que reduce la temperatura de ablandamiento a 690 °C y la energía de activación a 470 kJ/mol. Calcúlese de nuevo la temperatura de recocido adecuada.

12.23. ¿Cuántos gramos de N_2 gaseoso se consumen en la formación de 100 g de TiN mediante síntesis autopropagada a alta temperatura (SHS)?

12.24. ¿Cuántos gramos de polvo de Ti se requieren inicialmente en el proceso de SHS del Problema 12.23?

12.25. Empleando los datos de módulo elástico y resistencia de la Tabla 6.5, selecciónese la cerámica sinterizada que satisface las siguientes especificaciones como material para un horno refractario:

Módulo elástico $E < 350$ GPa

Resistencia > 125 MPa

12.26. Repítase el ejercicio de selección de materiales del Problema 12.25, incluyendo a todos los cerámicos y vidrios de la Tabla 6.5, producidos por cualquier técnica.

12.27. Al diseñar un cojinete en TiN para una aplicación aerospacial, el ingeniero determina que el componente tendrá un peso de 78 g. ¿Cuánto polvo de Ti se necesita para producir ese elemento mediante SHS?. (*Véase* el Problema 12.24.)

12.28. ¿Cuánto nitrógeno gaseoso se consume para producir el cojinete de TiN del problema anterior?

12.29. El cojinete de TiN del Problema 12.27 necesita ser rediseñado, dando una masa de 97 g. ¿Cuál será la cantidad de Ti requerida en este caso?

12.30. ¿Cuánto gas nitrógeno se va a consumir en el Problema 12.29?

Capítulo 13

Polímeros

13.1. **Definición y clasificación**
13.2. **Síntesis de polímeros**
13.3. **Peso molecular. Medida, influencia en propiedades**
13.4. **Solubilidad y estabilidad química**
13.5. **Cristalinidad**
Factores que influyen en la cristalinidad de un polímero
13.6. **Comportamiento térmico**
13.7. **Comportamiento mecánico**
13.8. **La reticulación de termoestables y elastómeros**
13.9. **Plásticos comerciales**
13.10. **Adhesivos**
Humectación
Espesamiento
Adherencia
Cohesión
Tratamiento de preparación superficial
13.11. **Familia de adhesivos y criterios de selección**
13.12. **Procesado de polímeros**

El consumo medio de materiales plásticos en los países industrializados es de 90 kg/habitante-año (España, 2004). Un 70 por ciento de este consumo lo componen cinco variedades de polímeros (policloruro de vinilo, polietileno de alta y baja densidad, polipropileno y poliestireno), en aplicaciones como recipientes, embalaje, tuberías, menaje del hogar, etc. Dos características de los plásticos justifican este uso generalizado: su facilidad para moldearse a geometrías complicadas en tiempos muy cortos y su resistencia a la intemperie.

Los plásticos anteriores presentan apreciable fluencia a temperaturas superiores a 50 °C, por lo que están limitados en sus aplicaciones técnicas. Termoplásticos de ingeniería (poliésteres, poliamidas, policarbonatos y copolímeros del estireno) son utilizados por la industria del automóvil, y de forma genérica cuando se requiere estabilidad dimensional hasta al menos 100 °C. Los plásticos suponen un 10-15 por ciento del peso total del automóvil, aportando seguridad, economía y estética. Las dos primeras familias citadas, poliéster y poliamidas, son además el material base de las principales fibras sintéticas empleadas por la industria textil, más conocidas por sus nombres comerciales como Tergal, Dacrón, Nylon, etc.

Las resinas termoestables son empleadas como adhesivos, barnices y pinturas de conversión química, con total resistencia a los disolventes. Son igualmente empleadas como elemento matriz (aglomerante) en los materiales compuestos.

Los cauchos o elastómeros tienen la singular propiedad de alcanzar alargamientos elásticos (reversibles) superiores al 500 por ciento. Esa característica los hará insustituibles como sellantes, neumáticos, etc.

En este capítulo, después de unas nociones sobre la síntesis de los polímeros, se revisarán sus principales propiedades, tratando de establecer las relaciones composición-estructura-propiedades, que guían el desarrollo de todo tipo de materiales. Se termina con unos ejemplos de bases de datos informatizadas, que se emplean para seleccionar un material en función de los requerimientos de la aplicación. El tema de adhesivos es tratado con cierta extensión, por su importancia tecnológica intrínseca, y como ejemplo de aplicación técnica de los polímeros.

13.1. DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN

Los plásticos son materiales que se pueden moldear fácilmente, en su mayoría sintéticos y orgánicos, constituidos por macromoléculas. A pesar de ser moléculas de grandes dimensiones (pesos moleculares superiores a 1000, alcanzándose el millón de u.m.a.), su composición y estructura química es simple. Los **polímeros** son moléculas lineales o ramificadas, formadas por la repetición indefinida de grupos funcionales simples (monómeros) que se componen básicamente de C, H, O, N.

Se llama **grado de polimerización** (G.P.) al número de veces que se repite el monómero para formar la macromolécula, en valor promedio. Para grados de polimerización muy bajos, se obtienen líquidos a temperatura ambiente (aceites sintéticos y ceras); al aumentar el G.P. el producto será normalmente sólido a temperatura ambiente, aumentando progresivamente su temperatura de fusión, hasta llegar a tamaños donde se estabiliza este valor, característico para cada polímero. Por tra-

tarse en muchos casos de sólidos amorfos, no puede hablarse de punto de fusión, con una transición brusca de sólido a líquido, sino de un reblandecimiento progresivo con la temperatura.

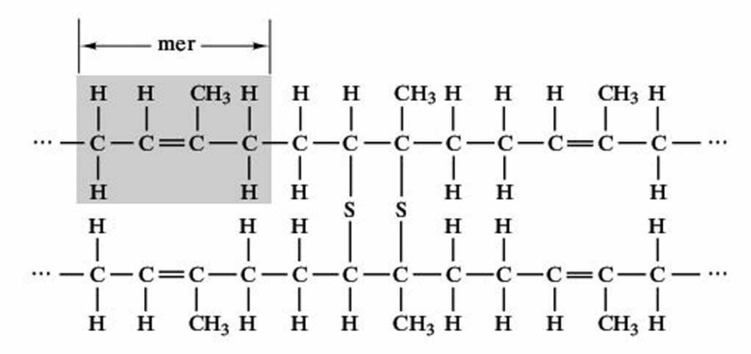
Para conseguir estabilidad térmica y evitar que la agitación cinética provocada por la temperatura rompa esta macromolécula, los enlaces que forman el esqueleto de la molécula deben ser de muy alta energía, como por ejemplo —C—C—C—, o anillos bencénicos, o —Si—O—Si—O—. No se pueden obtener polímeros estables a temperatura ambiente con una cadena —Si—Si—Si, que sería semejante a la cadena de carbonos, con menor energía de enlace.

No todas las propiedades de los polímeros se derivan de la fuerza de esos enlaces primarios; las fuerzas de atracción intermoleculares, mucho más débiles, pero reversibles, justifican la mayor parte de las propiedades de los polímeros; al calentar el material estos enlaces se debilitan, permitiendo a las macromoléculas deslizarse unas sobre otras, dando lugar a fenómenos de fluencia y de flujo en fundido.

Este esquema estructural de largas moléculas lineales o ramificadas, unidas entre sí sólo por enlaces secundarios, corresponde al grupo de polímeros que se conocen como **termoplásticos**. El procesado de este grupo de materiales se realiza calentando el material, hasta que se licue, y dejándolo enfriar en un molde con la forma deseada. Dado el bajo salto de temperaturas requerido, normalmente inferior a 200 °C, el proceso de fabricación se realiza con enorme rapidez, en tiempos inferiores al minuto.

En ocasiones interesará bloquear el deslizamiento de unas macromoléculas sobre otras, para limitar la fluencia. Una forma de hacerlo será establecer anclajes químicos mediante enlaces primarios puntuales entre moléculas. Con ello, se anula para siempre la posibilidad de reprocesar ese material. La macromolécula, que originalmente era un termoplástico, tiene que tener puntos reactivos donde puedan realizarse estos anclajes. Cuando el número de puntos de anclaje es pequeño, la molécula puede todavía cambiar apreciablemente su geometría al someterla a deformación mecánica, recuperando la geometría original al eliminar la tensión. Se tiene el grupo de los elastómeros, caracterizados por esta propiedad, y de los que el látex o *caucho natural* (poliisopreno) fue el primer ejemplo de polímero con utilización tecnológica: al añadir al látex (masa semisólida a temperatura ambiente) una pequeña cantidad de azufre (5 por ciento), y calentando, se provoca el entrecruzamiento de cadenas, convirtiéndose irreversiblemente en sólido a cualquier temperatura (Figura 13.1).

Figura 13.1. Caucho natural (poliisopreno) parcialmente reticulado. Los átomos de azufre se unen, uno o varios, a los dobles enlaces existentes, estableciendo anclajes entre las macromoléculas. Similar efecto provoca el oxígeno (envejecimiento del caucho).



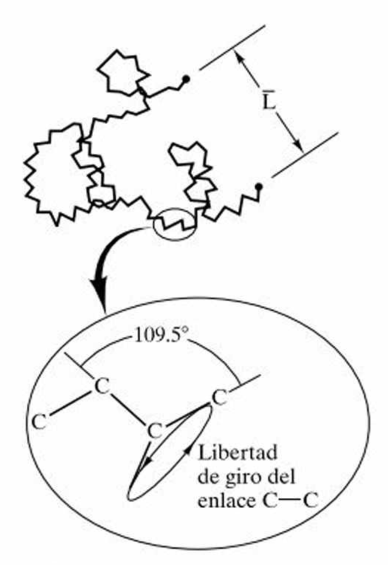


Figura 13.2. Representación esquemática del esqueleto estructural de la macromolécula. Los enlaces covalentes mantienen una distancia fija, pero permiten rotación, lo que permite infinitas configuraciones a la molécula. El tamaño medio de la molécula, o su distancia entre extremos, es proporcional a la raíz cuadrada del número de enlaces.

El concepto de *cambio conformacional*, o cambio en la disposición espacial de los átomos de la cadena polimérica, consecuencia de las rotaciones en torno a los enlaces primarios, permite al ovillo molecular tener dimensiones muy distintas, compatibles con la distancia relativa entre átomos impuesta por cada enlace covalente (Figura 13.2). Estos cambios conformacionales justifican que lleguen a alcanzarse en los polímeros deformaciones de hasta el 500 por ciento, que inclusive son reversibles (elásticas) cuando hay algún efecto de memoria, como en los elastómeros.

Si el porcentaje de agente entrecruzante fuera mayor, se llegaría a impedir los movimientos conformacionales y, en consecuencia, los grandes alargamientos elásticos. Cuando se hace con el poliisopreno, se obtiene un producto rígido llamado *ebonita*, sin utilidad tecnológica actual. A estos plásticos, caracterizados por su bajo alargamiento a rotura y por su infusibilidad, se los denomina **termoestables**. El procesado de estos materiales será permitir que la masa líquida de prepolímero se adapte a la geometría deseada, y esperar a que se complete la reacción química. No debe confundirse esta estructura con la de un sólido covalente. En el polímero termoestable, que siempre será amorfo, se tiene una estructura de malla tridimensional, existiendo todavía numerosos enlaces secundarios de unos segmentos de cadena con otros.

EJEMPLO 13.1

Calcúlese los gramos de azufre requeridos para la reticulación total del poliisopreno.

SOLUCIÓN

Se requiere al menos un átomo de azufre por cada doble enlace existente; por consiguiente,

$$\% \text{ en peso de azufre} = (\text{PA del S})/(\text{PM del isopreno})$$

$$= 32/(5 \times 12 + 8) = 47.1\%$$

Si se formasen puentes con dos átomos de azufre, como es frecuente, la cantidad requerida para la reticulación total sería el doble.

Típicamente, para los elastómeros de caucho natural, sólo se añade la décima parte de ese valor.

PROBLEMA 13.1

Calcúlese el incremento relativo de dimensiones de una macromolécula al cambiar del ovillo estadístico de la Figura 13.2 a la cadena completamente extendida.

13.2. SÍNTESIS DE POLÍMEROS

Los polímeros provienen mayoritariamente del petróleo (mezcla de hidrocarburos). Un 4 por ciento de la producción mundial de petróleo se convierte en plástico. Después de un proceso de «cracking» y «reforming», se tienen moléculas simples, como etileno, benceno, etc., a partir de las que comenzará la síntesis del polímero.

La síntesis de cualquier polímero, con una calidad controlada, es un proceso muy complejo, y encontraremos normalmente a la gran industria petroquímica asociada a la producción de los diversos materiales plásticos. Esta industria suministrará material acabado susceptible de posterior moldeo por fusión/enfriamiento, en el caso de termoplásticos, o líquidos y polvos reactivos, en el caso de los termoestables, a falta de la reacción final de entrecruzamiento.

Se distinguen dos métodos de polimerización: por adición y por condensación.

En la **polimerización por adición,** el polímero es sintetizado por la adición de monómero insaturado a una cadena de crecimiento. Por este procedimiento se sintetizan el polietileno (PE), y distintas poliolefinas, además de polímeros vinílicos y acrílicos que se muestran en la Tabla 13.1; los poliéteres o polióxidos, como el POM que se muestra al final de la Tabla, y que reúnen interesantes propiedades como plásticos técnicos, son igualmente sintetizados por este procedimiento.

Tabla 13.1. Poliolefinas y polímeros vinílicos que se sintetizan por adición.

Abreviatura	Nombre	Monómero
PE	Polietileno	$CH_2{=}CH_2$
PP	Polipropileno	$CH_2{=}CH(CH_3)$
PS	Poliestireno	$CH_2{=}CH(C_6H_5)$
PVC	Policloruro de vinilo	$CH_2{=}CHCl$
PAN	Poliacronitrilo	$CH_2{=}CHCN$
PMMA	Polimetacrilato de metilo	$CH_2{=}C{-}COO{-}CH_3CH_3$
BUNA	Polibutadieno	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$
POM	Polióxido de metileno	$CH_2{=}O$

El monómero de partida será una molécula con doble enlace o en anillo, estable químicamente; normalmente es gas o líquido volátil a temperatura ambiente.

La polimerización por adición se puede esquematizar con una serie de reacciones en cadena:

1. Iniciación $I{-}I \rightarrow 2I^*$
2. Crecimiento $I^* + CH2 = CHX \rightarrow I{-}CH_2{-}C^*HX$
3. Crecimiento $R_n^* + \text{monómero} \rightarrow R_{n+1}^*$
4. Terminación $R_b^* + R_p^* \rightarrow R_{n+p}$

La polimerización vía radical se inicia debido a la presencia de moléculas distintas del monómero, llamadas iniciador, que con facilidad se descomponen for-

mando radicales (moléculas con electrones desapareados) (Reacción 1). Aunque mantienen neutralidad eléctrica, tratan de capturar electrones compartidos, para lo que fijan un monómero, transfiriendo su inestabilidad al extremo siguiente de la cadena (Reacción 2). Esta etapa de crecimiento se repite sucesivamente (Reacción 3), hasta que, por recombinación de dos extremos de radical en crecimiento (Reacción 4), o por un fenómeno de transferencia al iniciador, el radical se desactiva.

La etapa de crecimiento es muy rápida, por lo que la vasija de reacción contendrá muy pocos radicales en crecimiento, habiendo mayoritariamente iniciador, monómero y polímero acabado. La concentración de iniciador y su velocidad de descomposición, dependiente de la temperatura, controlan la velocidad global de polimerización, y afectan inversamente a la longitud promedio de cadena.

Es evidente que, por tratarse de un proceso aleatorio, no todas las cadenas tienen la misma longitud final, siendo típico un *índice de dispersión* de dos. Igualmente, no es controlable la posición en que el monómero se une $R—CH_2—C^*HX$ o $R—CHX—C^*H_2$ (cabeza-cabeza o cabeza-cola), lo que afecta a su regularidad estructural y sus propiedades.

Se intuye que, si en vez de disponer de un monómero único en la vasija de reacción, se dispone de una mezcla de monómeros, que pueden representarse genéricamente por A y B respectivamente, éstos se engancharán en la cadena, a veces de una forma aleatoria (copolímero al azar, AAABAABABB...) o a veces el extremo radical prefiere un monómero de su mismo tipo, si lo hubiere próximo (copolímero bloque AAAABBBAAAA...). La copolimerización permite obtener mayor variedad de propiedades, existiendo comercialmente aquellas combinaciones industrialmente interesantes, por ejemplo, el estireno-butadieno.

Establecer las condiciones de polimerización y un iniciador adecuado no es inmediato; la polimerización es fuertemente exotérmica, lo que dificulta su control. Para el polietileno, por ejemplo, la polimerización del gas etileno se produce a 200 °C y 2000 atmósferas aproximadamente, con trazas de oxígeno como iniciador. En esas condiciones se produce PE ramificado, debido a que ocasionalmente se arranca algún H, iniciando el crecimiento de una cadena lateral; se conoce como LDPE (PE baja densidad).

Con catalizadores estereoespecíficos (Ziegler-Natta) se consigue un PE lineal (HDPE), de mejores características mecánicas, en condiciones más reducidas de presión y temperatura.

Como variantes del proceso anterior se emplean también iniciadores aniónicos o catiónicos, lo que ilustra que la tecnología de los procesos de polimerización por adición es mucho más compleja que la aparente simplicidad de su concepto.

La **polimerización por condensación** exige moléculas distintas, bifuncionales y reactantes, en proporción estequiométrica, que se combinan durante la polimerización, con o sin eliminación de subproducto, normalmente agua.

El Nylon 6-6 (nombre comercial de la poliamida de condensación de la hexametilendiamina con el ácido adípico), ya sintetizado en 1933, es todavía uno de los plásticos más apreciados. La Tabla 13.2 da un esquema de las principales familias que pueden obtenerse por este procedimiento; R, R′ representan grupos orgánicos, alifáticos o aromáticos, lo que facilita un gran número de combinaciones y materiales distintos posibles dentro de cada familia.

Tabla 13.2. Familias de polímeros que se sintetizan por condensación.

Reactantes		Polímero
Dioles	$HOH_2C—R—CH_2OH$	Poliésteres
Diácidos	$HOOC—R'—COOH$	$—R—CH_2—COO—R'—$
Diaminas	$H_2N—R—NH_2$	Poliamidas
Diácidos	$HOOC—R'—COOH$	$—R—NHCO—R'—$
Dioles	$HOH_2C—R—CH_2OH$	Poliuretanos
Diisocianatos	$OCN—R'—NCO$	$—R—CH_2—NHCOO—R'—$

Al comparar este método con el de la polimerización por adición, hay que señalar la ausencia de iniciador, la práctica desaparición de monómeros al iniciarse la polimerización, generándose dímeros, trímeros, etc., y que el final del crecimiento se consigue al añadir moléculas monofuncionales.

EJEMPLO 13.2

Si el peróxido de hidrógeno fuese un iniciador para la polimerización del etileno, calcúlese la fracción en peso que se necesita para obtener un grado de polimerización medio de 750.

SOLUCIÓN

Cada macromolécula tendrá un grupo $-OH$ en cada extremo; por consiguiente:

$$\% \text{ en peso de } H_2O_2 = (\text{PM del } H_2O_2)/(750 \times \text{PM del } C_2H_4)$$
$$= 34/(750 \times 28) = 0.164\%$$

EJEMPLO 13.3

Calcúlese la proporción de reactantes que se precisan para la síntesis del Nylon 6.6.

SOLUCIÓN

Los reactantes requeridos son:

$$\text{Hexametilendiamina } H_2N—(CH_2)_6—NH_2;$$
$$PM = (12 + 2)6 + 204 + 2) = 116 \text{ g/mol}$$

$$\text{Ácido adípico } HOOC—(CH_2)_4—COOH;$$
$$PM = (12 + 2)4 + 2(12 + 32 + 1) = 146 \text{ g/mol}$$

La proporción requerida para mantener la estequiometría es

$$\text{Diamina/diácido} = 116/146$$

EJEMPLO 13.4

Calcúlese la energía liberada en la polimerización de 100 g de polipropileno.

SOLUCIÓN

Una mol de propileno [(3 × 12 + 6) g] contiene 6.02 10^{23} enlaces C═C, que se convierten en el doble número de enlaces C—C.

Energía de los enlaces (Tabla 2.2) C═C 680 kJ/mol;

C—C 370 kJ/mol

Por consiguiente, la energía liberada será

$$(2 \times 370 - 680)100/42 = 143 \text{ kJ}$$

13.3. PESO MOLECULAR. MEDIDA, INFLUENCIA EN PROPIEDADES

Ya se ha indicado que los procesos de síntesis de polímeros hace que no todas las moléculas sean de igual tamaño, lo que se definía de una manera intuitiva con el *grado de polimerización*. Una variable más precisa, medible experimentalmente, será dar el **peso molecular promedio**. El peso molecular del polímero influye en sus propiedades mecánicas en estado sólido, y en su temperatura de reblandecimiento, creciendo éstas a un valor asintótico; la parafina y el polietileno tienen similar estructura química, diferenciándose en su peso molecular promedio. En sentido negativo, muy altos pesos moleculares van asociados a muy alta viscosidad del polímero fundido, y por tanto a dificultades en el procesado.

La industria que realiza la síntesis del polímero, y que como se había visto puede controlar su tamaño final, en base al porcentaje de iniciador en la síntesis por adición, o por la presencia de reactivos monofuncionales en la síntesis por condensación, ofrecerá para cada polímero diferentes *grados*, tabulados por sus propiedades y ventana de procesado.

Experimentalmente, el peso molecular de una sustancia pura, como por ejemplo la glucosa, puede determinarse por *medida de la presión osmótica de su disolución*, mediante la **ley de Raoult**:

$$\pi V = (m/M)RT \qquad M = cRT/\pi \tag{13.1}$$

siendo c la concentración de la disolución, M el peso molecular y π su presión osmótica. Si en lugar de tratarse de una sustancia pura, se hubiera colocado en el osmómetro una disolución con una mezcla de sustancias, el incremento de presión osmótica resultante correspondería a un valor **promedio en número** de los pesos moleculares de los compuestos presentes:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \tag{13.2}$$

donde n_i es el número de moles de cada especie presente. La misma técnica aplicada a una disolución de polímero nos dará un valor promedio de las distintas longitudes de cadena. Igual información proporcionan otras técnicas de medidas de peso molecular, que se basan también en propiedades coligativas, como el descenso crioscópico.

Otras técnicas experimentales, como la medida de dispersión de luz, más sensibles al tamaño de las moléculas que a su número, dan un promedio distinto, llamado **promedio en peso**:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i^2 M_i}{\sum n_i M_i} \qquad (13.3)$$

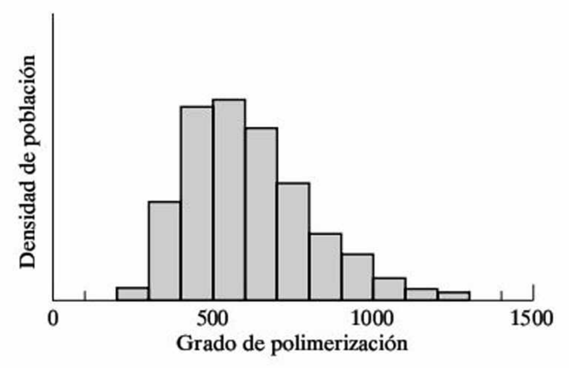


Figura 13.3. Distribución de tamaños moleculares en un polímero.

Si se quiere obtener la distribución por tamaños de las moléculas del polímero, hay que recurrir a técnicas de separación, que se conocen como cromatografías. La *cromatografía de permeación de gel*, GPC, consiste en disponer de una columna llena de gel de sílice, material extraordinariamente poroso a tamaño microscópico, por la que se mantiene una circulación uniforme de disolvente. Midiendo el tiempo que una muestra de la disolución de polímero tarda en llegar al final de la columna, este tiempo será mayor para las moléculas más pequeñas, que tienen ocasión de visitar un mayor número de poros. Recogiendo muestras de la salida a intervalos regulares, se obtiene información sobre la distribución de pesos moleculares en el polímero (Figura 13.3). Los valores promedio antes definidos daban una información parcial de esta distribución, aunque suficiente para la mayoría de las aplicaciones prácticas. La relación entre el promedio en peso y el promedio en número, siempre mayor de uno, se conoce como *índice de dispersión*, y es un indicador de la calidad del polímero.

PROBLEMA 13.2

Si la distribución de pesos moleculares de la Figura 13.3 corresponde a una muestra de poliestireno, calcúlese su peso molecular promedio en número y promedio en peso. (Asígnese una escala aproximada al eje de ordenadas.)

13.4. SOLUBILIDAD Y ESTABILIDAD QUÍMICA

En términos genéricos, los polímeros no se ven afectados por el agua ni por ácidos o bases inorgánicas, por lo que tienen una notable estabilidad química; solamente los agentes fuertemente oxidantes provocan su degradación.

Los *disolventes orgánicos* pueden actuar sobre los polímeros, aunque el concepto de disolución presente una diferencia básica frente a las disoluciones clásicas. El disolvente es una molécula de tamaño muy inferior al ovillo que forma la macromolécula, y puede infiltrarse entre ésta. Con el disolvente adecuado, no existe una concentración de saturación al aumentar la cantidad de soluto, yendo

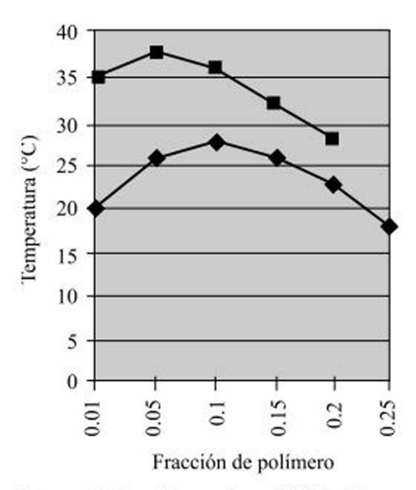


Figura 13.4. Líneas de salubilidad de un mismo polímero en dos disolventes distintos. Por encima de la línea hay una fase única (solubilidad total). Se identifica la temperatura crítica.

progresivamente de las disoluciones diluidas a pastas viscosas, en las que las moléculas de disolvente están alojadas dentro de la madeja del polímero, pero siendo siempre una fase única (Figura 13.4). Como se ve en la figura, la temperatura facilita la disolución (con excepciones), existiendo para cada combinación polímero-disolvente una concentración que exige una mayor temperatura para mantener la disolución total (*temperatura crítica*).

No existe ningún disolvente universal para todos los plásticos, y se dará como mejor disolvente para un polímero aquel cuya temperatura crítica sea la más baja. Una forma de cuantificar esta selectividad en la interacción polímero-disolvente es mediante el parámetro de solubilidad, cuyo valor para una serie de polímeros y disolventes comunes se da en la Tabla 13.3.

El parámetro de solubilidad de un disolvente es una medida de la energía de sus interacciones intermoleculares, enlaces que se rompen al evaporar el disolvente; la energía necesaria para ello (calor latente de vaporización) da esta información, definiéndose:

$$\delta = (Q/V)^{0.5}$$

donde: Q es el calor de vaporización (cal/mol) y V es el volumen de una mol del líquido. Se verifica que a interacciones intermoleculares débiles corresponden bajos valores del parámetro δ, como cabría esperar.

Tabla 13.3. Parámetros de solubilidad de disolventes y polímeros comunes $(cal/cm^3)^{0.5}$.

Hexano	Tolueno	Benceno	THF	Cloruro de metilo	Etanol	Fenol	Agua
7.3	8.13	13.2	13.3	13.7	12.7	14.5	23.4
PTFE	**PE**	**PP**	**SBR**	**PS**	**PVC**	**PA**	**PAN**
6.3	8.0	7.13	8.5	13.1	13.6	13.6	15.4

Por el mismo procedimiento experimental no puede obtenerse el δ de los polímeros, ya que se descomponen térmicamente antes de evaporarse. Indirectamente, a los polímeros se les asigna el δ de su mejor disolvente.

Para termoplásticos amorfos, los disolventes adecuados son aquellos con parámetro de solubilidad próximo al del polímero. Como se verá en el apartado siguiente, la cristalinidad de algunos termoplásticos dificulta o impide su disolución en estado sólido. Asimismo, los disolventes no son capaces de romper enlaces primarios y, por tanto, los elastómeros y termoestables no se disuelven, aunque el disolvente, si es adecuado, penetra por la red, produciéndose un hinchamiento de material.

PROBLEMA 13.3

El parámetro de solubilidad de polímeros y disolventes puede estimarse sumando las constantes de atracción molar de los distintos grupos químicos de la molécula.

$$\delta = (\Sigma\ E)\rho/PM$$

Con los datos que se dan a continuación, calcúlense algunos valores de δ, y compárense con los dados en Tabla 13.3; calcúlese el δ para el PET (poli-etilen-tereftalato; poliéster termoplástico en los envases de bebidas carbónicas, y también como fibra y como película de alta resistencia; su fórmula está dada en el Problema 13.1, propuesto al final del capítulo). Densidad del PET = 1.4 g/cc.

Datos:

Grupo químico	$-CH_2-$	$-CH_3-$	$-C_6H_5-$	$-C_6H_4-$	$-Cl$	$-COO-$	$-O-$	$=CO$
$E(cal/cc)^{0.5}/mol$	133	214	735	658	270	310	70	275

13.5. CRISTALINIDAD

Debido a las múltiples posibilidades de cambios conformacionales, lo general es que cada macromolécula sea una madeja enredada con los restantes ovillos, sin ninguna ordenación, y dejando grandes huecos en la estructura, que le hacen incluso permeable a los gases.

En algunos polímeros ocurre que, debido a la atracción química que unas partes de la cadena ejercen sobre otras, la macromolécula se pliega sobre sí misma en zigzag, produciéndose dentro de la masa del polímero sólido regiones cristalinas en forma de láminas, intrínsecamente mezcladas con zonas amorfas; de hecho, la misma macromolécula pertenece simultáneamente a ambas zonas; el espesor típico de estas láminas cristalinas es de 10 nm, o lo que es equivalente, unos 60 enlaces C—C (la longitud del enlace C—C es 0.158 nm). Este fenómeno, que se observa en algunos termoplásticos, tiene importantes consecuencias tecnológicas. La cristalinidad muestra en las siguientes características:

— **Ligero aumento de densidad** respecto del mismo polímero en estado completamente amorfo; la mejor ordenación hace que para la misma masa ocupe menor volumen. Esta propiedad sirve para evaluar el porcentaje de cristalinidad, que se define como la fracción en peso de parte cristalina (el LDPE, con un grado de cristalinidad del 50 por ciento, tiene una densidad de 0.133 g/cc, frente a 0.136 del HDPE, con cristalinidad del 75 por ciento).

— **Los polímeros policristalinos no son transparentes**. Al igual que la nieve, los cristales se orientan en todas las direcciones, con un índice de refracción diferente a las zonas amorfas adyacentes. Se producen reflexiones múltiples de la radiación luminosa incidente hacia cualquier dirección, lo

que hace que el sólido parezca blanco; salvo que se produzca absorción preferencial de una frecuencia luminosa, en cuyo caso resulta con el color complementario. Igualmente, se obtendrá un diagrama de difracción de rayos X, que se corresponderá con la estructura cristalina adoptada. Sólo tendrían transparencia en el caso singular de cristales de muy pequeño tamaño, inferior a la longitud de onda luminosa.

— **Resistencia química a los disolventes**, incluso a aquellos que presentan similar parámetro de solubilidad. Las moléculas de disolvente, que penetraban por los huecos de las zonas amorfas, no encuentran acceso en las zonas cristalinas. Gracias a esta propiedad, es posible hacer depósitos de gasolina en PE, dado el carácter cristalino de éste, a pesar de la proximidad de sus parámetros de solubilidad.

— **Temperatura de fusión definida**. La red cristalina impone distancias uniformes entre cadenas, que se desmoronan por agitación cinética a la misma temperatura, a diferencia del estado amorfo, en el que se experimenta un reblandecimiento progresivo. Esta transición brusca de sólido a líquido es buena desde el punto de vista del procesado. La solidificación irá acompañada de una alta contracción volumétrica, aspecto negativo para el acabado superficial de la pieza.

— **Aumento espectacular de las propiedades mecánicas tras estiramiento**. Si la masa de polímero fundido se hace pasar por unas hileras, y en estado semisólido (a temperatura inferior a la de fusión, para que se hayan formado los cristales, pero superior a la de transición vítrea, para permitir movimientos conformacionales en las zonas amorfas), se ve sometido a tensión; se produce un estiramiento de la fibra, forzando una orientación preferente en los cristales de ésta. El módulo elástico en sentido axial se ve inmediatamente mejorado; en lugar de tratar de estirar débiles enlaces secundarios, en la fibra sintética la fuerza se está aplicando sobre fuertes enlaces primarios que están mayoritariamente orientados en la dirección axial. Debido a la existencia de zonas cristalinas entremezcladas con zonas amorfas, los polímeros semicristalinos se comportan como un micromaterial compuesto, lo que les confiere una alta tenacidad y resistencia mecánica.

PROBLEMA 13.4

La densidad de los polímeros se mide con precisión si se dispone de dos líquidos miscibles, de densidades superior e inferior a la que se quiere medir. El sólido flota en los líquidos más densos, y se hundirá en los más ligeros.

Si en una muestra de polietileno tiene un grado de cristalinidad del 60 por ciento, calcúlese la proporción de volúmenes de metanol (densidad 0.8) y agua (densidad 1), necesarios para que la muestra inicie su flotación. (Aunque no es estrictamente correcto, admítase que para mezclas de líquidos la densidad varía con proporcionalidad lineal a la fracción de volumen de mezcla.)

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CRISTALINIDAD DE UN POLÍMERO

Los factores influyentes son:

— *Simetría de la cadena*. El polietileno y el PTFE (teflón) son ejemplos de polímeros altamente cristalinos. Los grupos laterales voluminosos dificultan la ordenación.
— *Intensidad de la atracción entre cadenas*. Fuertes enlaces secundarios, regularmente distanciados, favorecen la cristalinidad.
— *Flexibilidad de la cadena principal*. A menor flexibilidad, como, por ejemplo, con anillos bencénicos en la cadena principal, se aumenta extraordinariamente la tendencia a la cristalinidad. Al restringir el número de cambios conformacionales posibles, se facilita la adopción de conformaciones preferentes (helicoidal, plana...) necesarias para el empaquetamiento ordenado.
— *La velocidad de enfriamiento* influye en el porcentaje de cristalinidad alcanzado por el sólido.

La Figura 13.5 representa, guardando la escala relativa del tamaño de los átomos de H y C, un esquema de la ordenación del polietileno, que cristaliza en el sistema ortorrómbico. La sustitución arbitraria del H por otros elementos más voluminosos, como ocurre en los polímeros vinílicos y acrílicos sintetizados por vía radical, dará como resultado en polímeros amorfos. Así ocurre efectivamente en el PS, PVC y PMMA.

En 1956 se descubrió la síntesis por adición con catalizadores Ziegler-Natta; el polímero crece como un pelo, anclado en la superficie del catalizador, adonde llega el monómero por difusión. De esta forma, el monómero se coloca de una forma precisa respecto del anterior en la cadena; y esta regularidad posicional permitirá que polímeros no simétricos puedan cristalizar. Un ejemplo importante es el PP, similar al PE en aplicaciones, aunque con mayores prestaciones, solamente útil gracias a la ordenación isotáctica (se distinguen ordenación isotáctica y sindiotác-

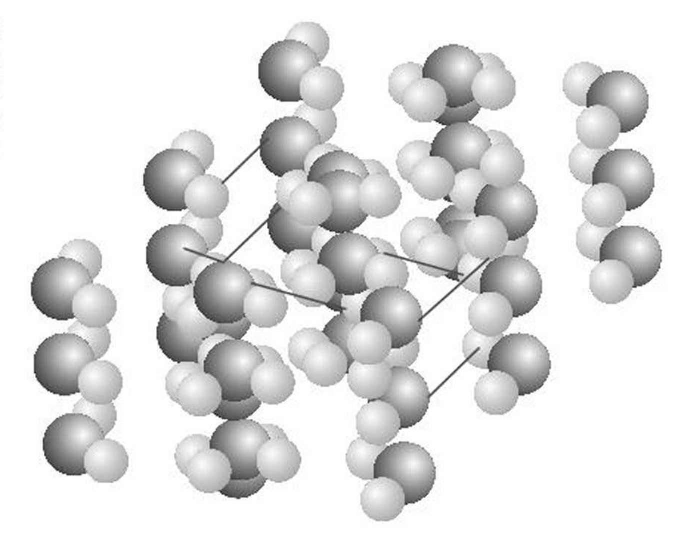


Figura 13.5. Estructura cristalina del polietileno, en sistema ortorrómbico. Las dimensiones de la celda unitaria son 0.255 nm × 0.4134 nm × 0.741 nm. Los puntos oscuros representan los átomos de carbono. (Imagen cedida por BIOSYM Technologies, Inc.)

tica, al mismo lado de la cadena principal o alternativamente, frente a la estructura atáctica o sin ordenación).

La fuerza de atracción entre cadenas conseguía su plegamiento y ordenación local; buscando fuertes enlaces secundarios, como los puentes de hidrógeno, se refuerza la tendencia a la cristalización. El PAN es un polímero de este tipo. Fuertemente cristalino, no tuvo mercado como fibra sintética, por no poder teñirse. Actualmente se emplea como precursor para la fabricación de la fibra de carbono. El mismo concepto opera en las fibras de Nylon, o poliamidas alifáticas. Espaciando regularmente grupos amida se consigue mayor cristalinidad que con el polietileno simple. A mayor frecuencia de grupos amida mayores propiedades, aunque también temperatura de fusión más elevada y más difícil procesado. Son comerciales las variedades Nylon 6 y Nylon 12, con un grupo amida cada 5.11 grupos —CH2—, respectivamente.

Para conseguir una ordenación aún mayor, se puede buscar una estructura rígida para la cadena principal, eliminado la libertad de rotación en el espacio del enlace C—C. Situando un anillo bencénico en posición -para en el ejemplo anterior, en sustitución de grupos alifáticos, se llega a las poliamidas aromáticas o aramidas, de las que el Kevlar (poli-para-fenilen-tereftalamida) es la marca comercial más conocida. Las fibras de Kevlar presentan una de las relaciones resistencia mecánica/peso más altas, entre todos los materiales conocidos. Este material se descompone antes de fundir, lo que hace que no pueda procesarse como un termoplástico convencional. La distancia de treinta años que separan al Nylon del Kevlar pone de manifiesto la dificultad de llevar a la práctica conceptos básicos.

Los poliésteres aromáticos, como el PET y el PBT, constituyen otro de los grandes grupos de polímeros cristalinos, disponibles como fibras sintéticas textiles y de alta resistencia (Dacrón), y también como materia de moldeo.

PROBLEMA 13.5

Represéntese esquemáticamente la estructura del Nylon 6-6, señalando la posición de los puentes de hidrógeno. Compruébese el resultado con la Figura 3.30.

13.6. COMPORTAMIENTO TÉRMICO

Todos los polímeros, termoplásticos y termoestables, experimentan a una cierta temperatura, T_g (**temperatura de transición vítrea**), una notable disminución de su módulo elástico (que puede medirse con DMA, o *analizador dinámico mecánico*). Este cambio va asociado a una transformación interna en estado sólido, que se manifiesta como un cambio en su capacidad calorífica (que puede medirse con DSC, o *calorimetría diferencial de barrido*); igualmente, esta temperatura marca un cambio en el coeficiente de expansión térmico (medible mediante TMA, o *analizador termomecánico*). El fenómeno anterior está asociado a movimientos colectivos en las zonas amorfas del polímero.

En un modelo mecanicista de la macromolécula puede imaginarse el polímero como un conjunto de barras articuladas, que puede tomar distintas geometrías (cambios conformacionales), manteniendo las distancias entre extremos. A bajas temperaturas, la energía cinética de los átomos es insuficiente para provocar movimientos colectivos (cambios conformacionales), y el polímero está rígido, inmovilizado. Al alcanzarse la temperatura vítrea, el polímero puede moverse entre varias geometrías posibles, lo que le hace ser más elástico, y ocupar un mayor volumen. Estos cambios conformacionales sólo pueden producirse en la zona amorfa del polímero, ya que en la zona cristalina, si la hubiera, los segmentos de cadena adoptan una posición precisa unos respecto de otros, impidiendo cualquier cambio conformacional. *La disgregación de estas zonas cristalinas*, cuando existen, se produce a la temperatura de fusión T_f cuando la energía de agitación térmica sobrepasa a la energía de los enlaces secundarios entre cadenas, colocados a una distancia definida por los parámetros de cristal.

La temperatura de fusión es siempre superior a la temperatura vítrea (típicamente, $T_{fusión} = 1.5 - 2$ veces T_g, expresadas ambas en K), ya que la energía requerida para la disgregación total del cristal es mayor que la que se precisa para provocar un cambio conformacional de un segmento de cadena de la zona amorfa, mucho menos restringido en sus movimientos por las moléculas vecinas que los segmentos situados en la zona cristalina.

Si continúa aumentando la temperatura, se llega a la temperatura de descomposición, T_d, cuando la agitación térmica *rompe los enlaces primarios*, degradando el polímero de una manera irreversible; a diferencia de las fuerzas intermoleculares, los enlaces primarios no son regenerables.

Tabla 13.4. Temperatura de transición vítrea, fusión y descomposición de algunos termoplásticos.

°C	PE	NR	PP	PA 6	PET	PVC	PS	PMMA
T_g	−115	−73	−20	53	613	81	100	105
T_f	137	(28)	176	265	265	213	240	
T_d	406				280-320			200

Los aspectos estructurales que aumentan las temperaturas de transición térmica son los siguientes:

- *Sustituyentes laterales voluminosos*, que por dificultar los movimientos conformacionales aumentan mucho la T_g, efecto que se observa al comparar los valores de la serie de poliolefinas y polímeros vinílicos.
- *Atracciones intermoleculares fuertes*. La temperatura de fusión de la serie de poliamidas alifáticas (Nylon-n) disminuye al aumentar -n (número de grupos metilo entre grupos amida, que establecen puentes de hidrógeno).
- *Esqueleto estructural rígido*. Los anillos bencénicos en la cadena principal tienen un gran efecto para aumentar la T_g y la temperatura de descomposición.

HOOC, HOOC, HOOC, HOOC + $H_2N—Ar—NH_2$ ⟶ ...—H< C(=O), C(=O) ... C(=O), C(=O) >N—Ar— ...

Figura 13.6. Síntesis de poliimidas, a partir de tetrácidos con diaminas aromáticas. Es una de las familias de polímeros de alta temperatura más empleados. Siendo un termoplástico, su procesado se dificulta porque su temperatura de reblandecimiento supera a la de descomposición.

— En el caso de polímeros termoestables, al *disminuir la longitud entre puntos de reticulación*, aumenta la T_g. Si el polímero no estuviera totalmente reticulado, su T_g será inferior a la máxima que puede alcanzar, de acuerdo con su estructura química.

— Tanto en los polímeros termoplásticos como en los termoestables, la *humedad absorbida* por el polímero disminuye considerablemente su T_g. Los polímeros con abundancia de grupos —OH en su estructura, como las poliarnidas o las resinas epoxídicas, presentan una mayor absorción de agua (hasta un 6 por ciento en peso), rebajando su T_g aproximadamente unos 100 °C en condiciones de saturación de humedad.

— En algunos polímeros, como el PVC, se busca provocar este descenso de forma permanente, añadiendo al polímero pequeñas moléculas que quedan ancladas a la macromolécula (*aditivos plastificantes*).

Ya se comentó en la introducción la necesidad de disponer de fuertes enlaces primarios en el esqueleto de la macromolécula. A pesar de ello, la gran mayoría de los polímeros se descomponen entre 300 y 400 °C, liberando fragmentos de molécula hidrocarbonados; los polímeros son materiales combustibles. Se consiguen polímeros de alta estabilidad térmica haciendo redundante el esqueleto de la macromolécula, como se representa en la Figura 13.6, que corresponde a una poliimida, una de las familias principales de polímeros de alta temperatura, empleadas por la industria espacial (Kapton), y como barniz aislante en el devanado de motores eléctricos.

13.7. COMPORTAMIENTO MECÁNICO

El comportamiento mecánico de los polímeros es más complicado que el de los metales, y sus características mecánicas (módulo elástico y resistencia a tracción) son netamente inferiores.

Como para el resto de los materiales, el ensayo de tracción proporciona una gráfica tensión-deformación. Pero, como se pone de manifiesto en la Figura 13.7, su comportamiento cambia mucho con la temperatura de ensayo (y con la velocidad de aplicación de carga), desde un comportamiento frágil y puramente elástico, con alargamientos a rotura del orden del 5 por ciento, a un comportamiento dúctil,

con mucha deformación irreversible (plasticidad) y alargamientos del 100 por ciento o superiores. La temperatura vítrea de cada polímero marca la frontera entre uno y otro comportamiento. Ya se comentó que la T_g iba acompañada de una notable disminución del módulo elástico, como se aprecia igualmente en la figura.

La gráfica de dicha figura da la respuesta del polímero en un ensayo mecánico de corta duración. Si una fuerza constante se mantiene aplicada durante un largo período (días), se observa que la deformación va aumentando progresivamente, de manera irreversible, sobre todo si el ensayo se hace a temperaturas relativamente altas, como se aprecia en la Figura 13.8. Este fenómeno de fluencia tiene lugar en todos los materiales, pero en los plásticos es apreciable incluso a temperatura ambiente, lo que exige tenerlo siempre en consideración.

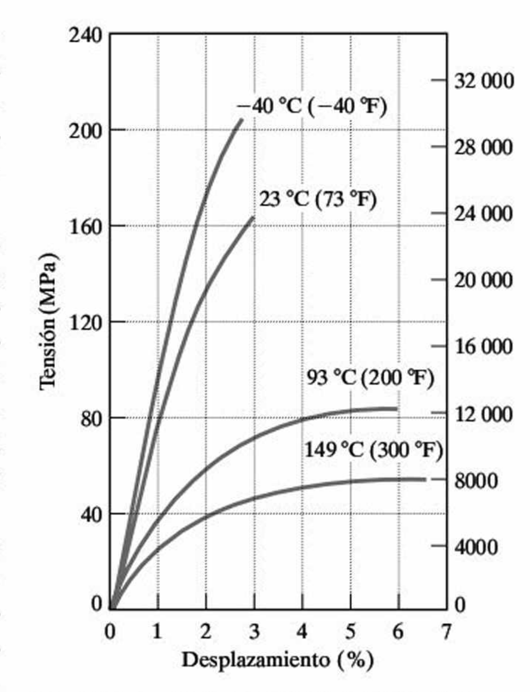


Figura 13.7. Gráfica tensión-deformación de un poliéster a diferentes temperaturas, por encima y debajo de su $T_g = 70\,°C$. (*Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics*, con autorización.)

En los *termoplásticos amorfos*, la fluencia a temperaturas superiores a su transición vítrea es tan exagerada que imposibilita su uso en esas condiciones. La fluencia en polímeros corresponde al lento deslizamiento de unas macromoléculas sobre otras, que modifica la posición de enlaces secundarios, provocando los cambios conformacionales que sean necesarios para ello.

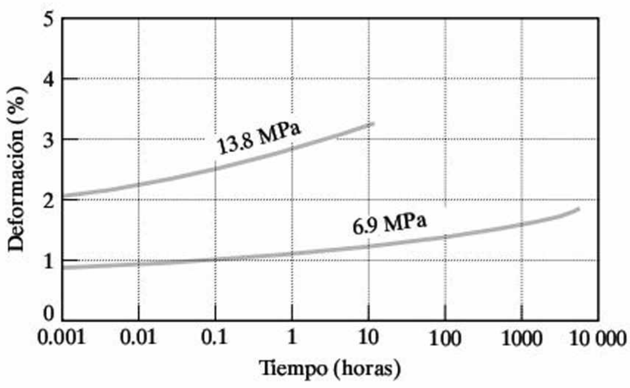
En los *termoplásticos cristalinos*, como el PE o el PP, los segmentos de macromolécula que están dentro de la zona cristalina tienen más impedido su movimiento, lo que restringe su fluencia. Esto permite utilizarlos indistintamente por encima o por debajo de su T_g, aunque lógicamente serán más flexibles por encima de su temperatura vítrea (Figura 13.9).

Los *plásticos termoestables* tienen su fluencia restringida por los enlaces primarios de reticulación. La alta densidad de reticulación les confiere un carácter frágil, con alargamientos a rotura inferiores al 10 por ciento. Suelen utilizarse por debajo de su T_g.

Los *elastómeros* se caracterizan por su capacidad de deformación elástica (reversible) hasta el 500 por ciento. Buscando la máxima elasticidad, se emplean



Figura 13.8. Curvas de fluencia de un Nylon 66, a 60 °C y 50 por ciento HR. (*Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics*; con autorización.)



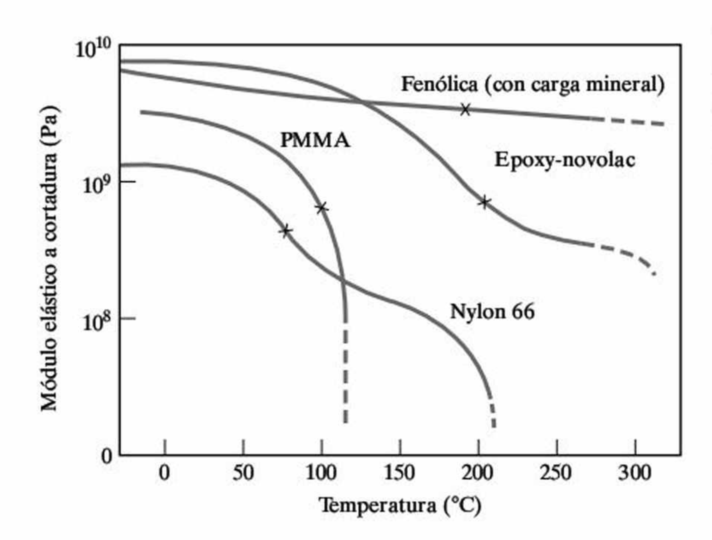


Figura 13.9. Cambio del módulo elástico con la temperatura en polímeros termoestables, termoplásticos amorfos (PMMA) y termoplásticos cristalinos. (Reproducido de *Modern Plastic Encyclopedia*, 11381, McGraw-Hill Co., NY.)

siempre en temperaturas superiores a su T_g. Este gran alargamiento elástico, único entre los materiales, se basa en la posibilidad de múltiples cambios conformacionales en la macromolécula, que cambia de un ovillo desordenado, cuando está sin solicitación externa, a una línea estirada bajo carga, pero que recuerda su forma primitiva, por ser la de mínima ordenación (carácter entrópico del comportamiento elástico de los elastómeros). El deslizamiento relativo de macromoléculas se evita mediante unos pocos enlaces químicos de reticulación (elastómeros convencionales), o mediante copolímeros bloque, que producen un material bifásico, con una matriz elastomérica y puntos dispersos rígidos de bloqueo, constituidos por el segmento de la macromolécula con tendencia a la cristalización, que se une a segmentos semejantes de otras macromoléculas. El Hytrel, copolímero bloque de poliéster (cristalino) y poliéter (elastomérico), es un ejemplo de este tipo de elastómeros termoplásticos avanzados.

13.8. LA RETICULACIÓN DE TERMOESTABLES Y ELASTÓMEROS

La reticulación es un proceso independiente de la síntesis del polímero. Con ella el material adquiere una forma sólida irreversible; es la reacción química que debe provocar el usuario del material, antes de su utilización.

Las resinas poliéster, empleadas en los materiales compuestos de bajo costo, se suministran como un líquido viscoso, con distintos grados según lo requiera el proceso. En realidad es una mezcla de monómero estireno, hasta 40 por ciento en peso, y largas cadenas poliméricas de poliéster insaturado (contienen grupos éster —COO— y dobles enlaces —C═C— dentro de la cadena principal).

Al añadir a una resina poliéster un iniciador vía radical (normalmente un peróxido), y en ocasiones un catalizador, que provoca la descomposición del iniciador en radicales (son típicamente sales de cobalto, para curados a temperatura am-

Figura 13.10. Transformaciones químicas de reticulación de resinas epoxy con diaminas, que generan una red termoestable.

biente), se inicia la polimerización por apertura de enlaces, como en la polimerización vía radical, mayoritariamente del monómero estireno, que ocasionalmente se cruza con los dobles enlaces de la molécula del poliéster, resultando finalmente la malla tridimensional termoestable. Al aumentar el porcentaje de iniciador (se suele emplear del 1 al 3 por ciento en peso, para las aplicaciones prácticas), aumenta la velocidad de reacción.

La Figura 13.10 esquematiza el proceso en una de las familias termoestables más comunes, las resinas epoxy.

En el caso de las resinas epoxy se mezclan dos reactantes distintos; uno de ellos contiene moléculas polifuncionales con terminales epoxídicos; el otro compuesto tendrá otros grupos reactivos, generalmente diaminas. Como se esquematiza en la figura, la proporción de reactantes debe ajustarse estequiométricamente, ya que el exceso de cualquiera de ellos dará una malla menos reticulada, de peores propiedades térmicas. Si se trata de una resina de curado a temperatura ambiente, como el epoxy adhesivo de uso doméstico, los dos componentes se suministran separados, y se mezclan inmediatamente antes de su uso. En el caso de preimpregnados (tejidos de fibras de alta resistencia, impregnados con una cantidad adecuada de resina termoestable, que se emplea para la fabricación de materiales compuestos avanzados), como el curado se activa a temperaturas de 120-180 °C, la mezcla es estable a bajas temperaturas, por lo que el material se suministra premezclado, asegurando su estequiometría.

Las transformaciones físicas que acompañan a la reacción química se ilustran en la Figura 13.11. La temperatura vítrea de la resina inicial T_{g0} es muy baja, como corresponde a cadenas muy cortas, con pesos moleculares del orden de 1000. La T_g marca la transición del sólido vítreo a líquido viscoso. Por debajo de la T_g los movimientos están impedidos, y la reacción paralizada.

A cualquier temperatura por encima de T_{g_0}, la reacción comienza a avanzar, aumentando el tamaño de las cadenas, y por tanto la T_g instantánea que corresponde a esa mezcla en reacción. Puede suceder que esta T_g, que ha ido creciendo desde T_{g0}, iguale a la temperatura en que se encuentra la mezcla, con lo que se alcanza un estado vítreo en el que se detiene la reacción; pero si la temperatura de la mezcla es lo suficientemente alta, la reacción continúa hasta el final, consiguiéndose la máxima reticulación del termoestable, A este material, como a todos los polímeros, termoestables o termoplásticos, le corresponde una $T_{g\infty}$, que, como se ha reiterado, es la temperatura en la que se produce una gran disminución de su

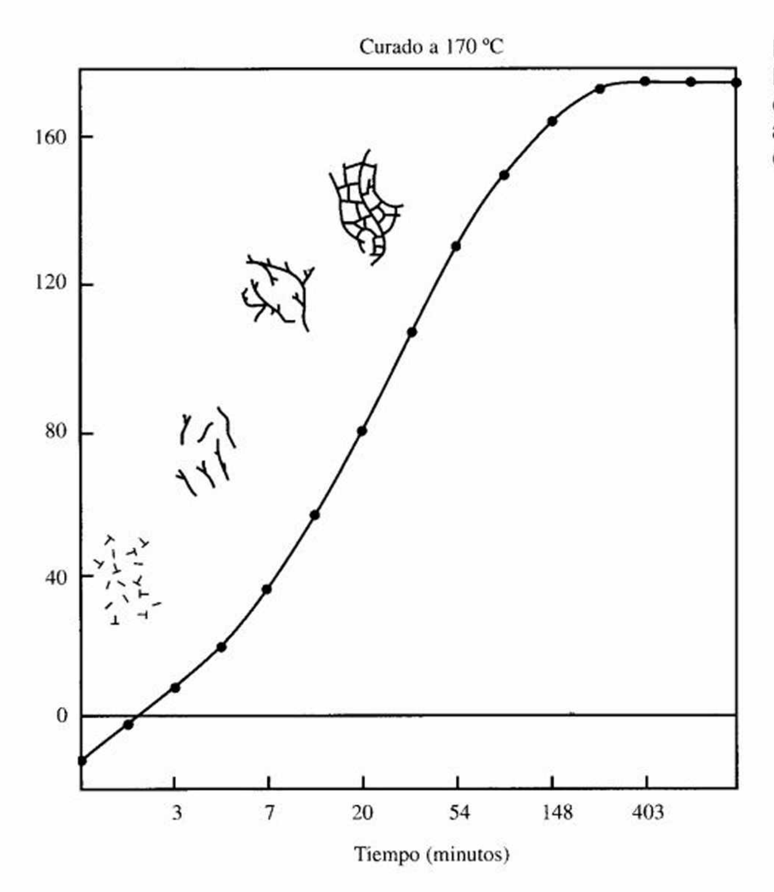


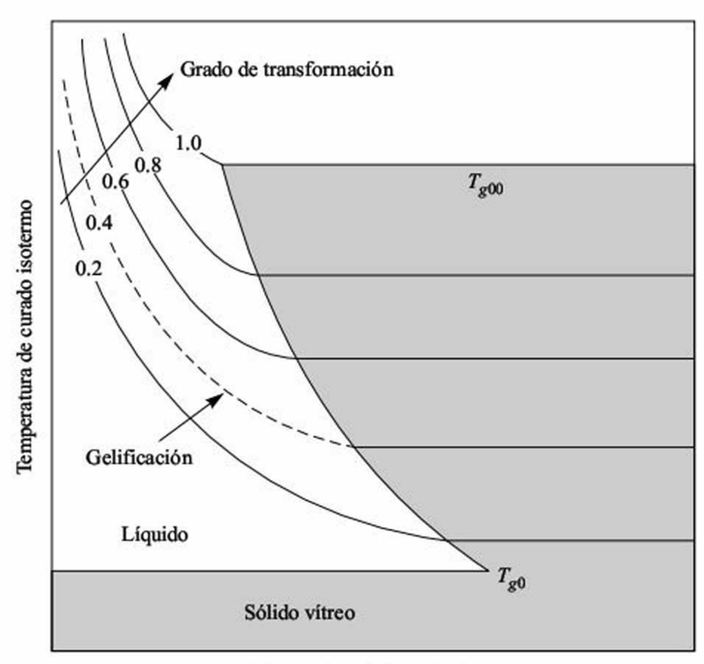
Figura 13.11. Transformaciones físicas durante la reticulación. Se esquematiza el crecimiento de cadenas, acompañado de un crecimiento en T_g, alcanzándose la gelificación hacia el 50 por ciento de reacción.

módulo elástico, aunque en el caso de termoestables no puede convertirse a estado líquido debido al entrecruzamiento.

En realidad, el material pierde su capacidad de convertirse en líquido bastante antes del final de reacción. En el **punto gel**, que corresponde aproximadamente a un tercio del total de reacción, la mezcla reactante se ha convertido en una gelatina, material de muy poca rigidez, pero incapaz de fluir; la red de enlaces primarios se extiende ya por todo el volumen de reacción. Por encima de este estado, no puede hacerse nada para cambiar la forma de la masa reactiva. Conocer el tiempo de gel o tiempo que transcurre desde la preparación de la mezcla reactiva hasta el punto gel, a una cierta temperatura, tendrá gran importancia práctica, porque es el máximo tiempo útil de manipulación.

Esta información se puede resumir en un **diagrama TTT** (Figura 13.12), Temperatura-Tiempo-Transformación, que representa el estado de la resina en distintos curados isotérmicos. Definiendo -α- grado de reacción como el porcentaje de reacción producida, la reacción sólo se completa si está durante un tiempo suficiente a temperatura igual o superior a $T_{g_{max}}$. Es igualmente inútil someter a la resina a temperaturas superiores a su $T_{g_{max}}$, ya que no se puede sobrepasar su reticulación máxima, dada por su estructura química; en todo caso, se producirá degradación térmica, rebajando sus propiedades.

Figura 13.12. Diagrama Temperatura-Tiempo-Transformación de una resina termoestable, sometida a curados isotermos. El área sombreada representa una zona de estado vítreo, con reacción congelada.



EJEMPLO 13.5

La Figura 13.13 representa registros de DSC obtenidos en calentamiento dinámico de muestras de una misma resina, que previamente habían estado distintos tiempos en condiciones de curado isotermo a 160 °C. Extráigase la máxima información posible de estos ensayos.

SOLUCIÓN

Al comparar la exotermia de las reacciones, se concluye que las muestras que sobrepasaron las 7.5 horas a 160 °C estaban totalmente reticuladas antes del ensayo en DSC. Si se mide el área del pico exotérmico, y la posición de la T_g en cada muestra, se obtiene:

Horas	Tg	Entalpia residual H(t)	Grado de reacción = (H(0) − H(t))/H(0)
0	−18	306 J/g	0
1	50	266	0.13
2	60	226	0.26
3	70	61	0.80
5	110	13	0.137
7.5	136	0	1.00
13	136	0	1.00

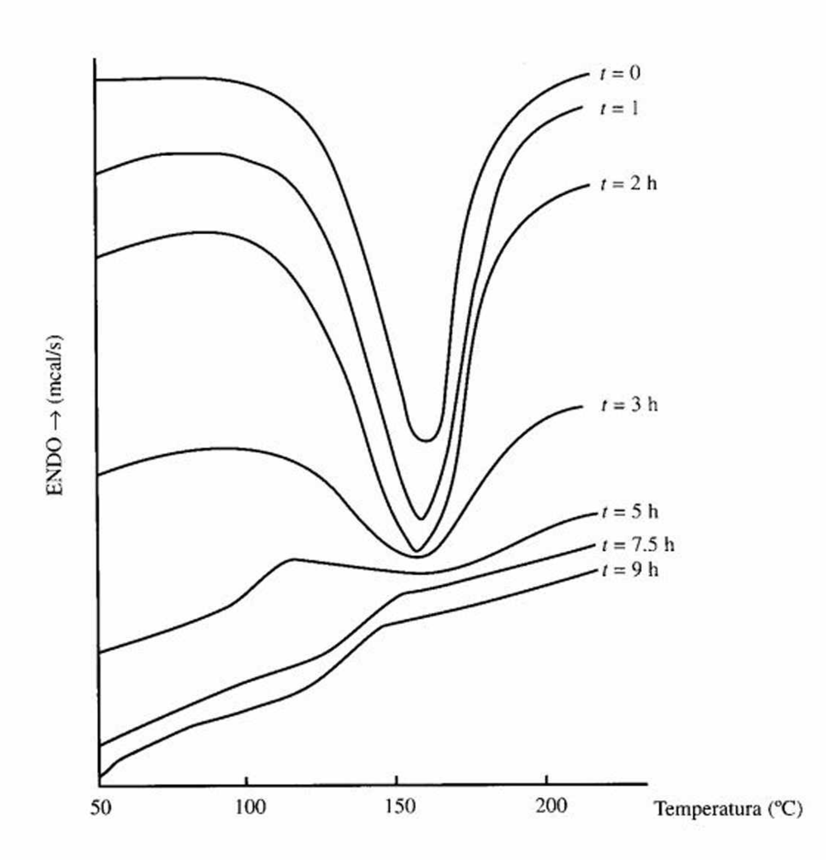


Figura 13.13. Termogramas obtenidos en DSC dinámico (10 °C/mínimo), de muestras de resina epoxy, sometidas previamente a curado isotermo a 160 °C.

Información obtenida:

(a) La resina empleada tiene una T_g máxima de 136 °C. Es inútil, y posiblemente perjudicial, calentarla por encima de esa temperatura.

(b) Se ha obtenido la variación de T_g con el grado de reacción. El final de reacción es muy importante para conseguir el máximo de T_g.

13.9. PLÁSTICOS COMERCIALES

Los polímeros en estado puro son raramente empleados. En general, necesitan **aditivos** para tener utilidad industrial. Se llama aditivo en la industria de plásticos a cualquier *sustancia que mejore las propiedades físicas, químicas o mecánicas de un polímero, o que reduzca su coste.* Los aditivos suelen ser moléculas orgánicas, con una compatibilidad parcial con el polímero, para evitar su migración, o simplemente, partículas sólidas de relleno (*cargas*). Los aditivos se clasifican en:

Aditivos ayudantes del procesado.
Aditivos modificadores de propiedades del producto.

Entre estos últimos están los colorantes, plastificantes, ignífugos, antiestáticos, rellenos o cargas, etc. Su misión es fácilmente identificable por su nombre.

Los aditivos ayudantes de proceso cumplen dos funciones básicas:

— Lubricantes para facilitar el flujo de plástico fundido, evitando su adherencia al molde (lubricantes internos y externos, respectivamente).
— Estabilizantes para evitar la degradación térmica y oxidativa del polímero durante el proceso de transformación, durante el cual se ve sometido a altas temperaturas. (Se precisa alta temperatura para tener baja viscosidad del plástico fundido, pero ya se ha visto que la temperatura de descomposición térmica, incluso en atmósfera inerte, queda bastante próxima).

Es igualmente frecuente el empleo de copolímeros (distintos monómeros en la misma macromolécula) y de mezclas de polímeros (polímeros ya terminados que se mezclan es estado fundido), como procedimientos simples del fabricante para ofrecer un mayor abanico de propiedades. Por ejemplo, el polímero mezcla PC + ABS reúne la alta tenacidad del policarbonato con las mejores características de procesabilidad que tiene el acronitrilo-butadieno-estireno.

El acronitrilo-butadieno-estireno, o ABS, es un ejemplo de copolímero de alto interés industrial. Como se resume en la Figura 13.14, reúne la buena procesabilidad que aporta el estireno, corrigiendo su fragilidad. En la misma figura se encuentran dos copolímeros industriales, empleados como elástomeros: el SBR (caucho estireno-butadieno, normalmente empleado en neumáticos) y los cauchos de nitrilo (copolímero butadieno-acronitrilo), cuando además de grandes alargamientos se exige resistencia química.

Afortunadamente para el ingeniero, las herramientas informáticas actuales permiten racionalizar el proceso de selección del plástico más adecuado para una aplicación específica, sin necesidad de conocer de forma exhaustiva la descriptiva de plásticos existentes. Las multinacionales del sector ofrecen, a través de Internet, bases de datos que recogen las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, etcétera, de los materiales que sintetizan. Incluyen las condiciones de procesado, las cuales deben ser tenidas siempre en cuenta durante la selección. Estas bases contienen datos de más de 500 productos, que corresponden a variedades de aproximadamente unas 20 familias de polímeros base.

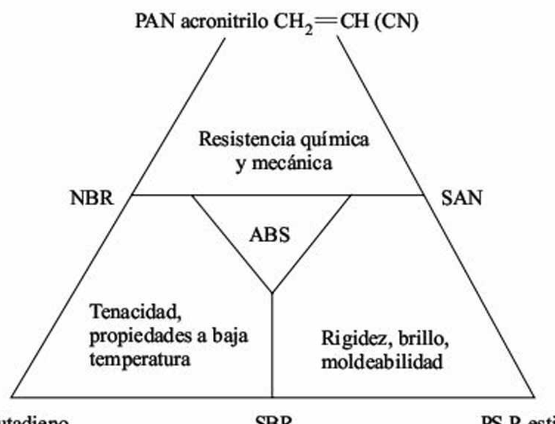


Figura 13.14. Copolímeros binarios y ternarios, con las propiedades más significativas que aporta cada monómero.

PROBLEMA 13.6

Utilizando la bases de datos CAMPUS, que pueden encontrarse en la dirección de Internet, obténgase un listado de las propiedades mecánicas de distintos grados de poliestireno, y compararlas con un ABS.

PROBLEMA 13.7

Utilizando la bases de datos GESelect, que pueden obtenerse en la dirección de Internet, determínense las curvas de fluencia, en distintas temperaturas y estados de carga, de un policarbonato.

EJEMPLO 13.6

Selecciónese el material más adecuado para la carcasa de un monitor de TV.

SOLUCIÓN

La geometría de pieza exige procesado por inyección. La temperatura de inyección y la temperatura del útil serán variables a considerar, ya que pueden influir en los costes y cadencia de producción. Se imponen, para efectuar la selección, los siguientes requisitos:

— Autoextinguible. Clasificación UL: VO.
— Rígido a temperatura ambiente (HDT > 70 °C).
— Propiedades mecánicas intermedias (componente semiestructural).

Al imponer valores máximo y/o mínimo para cada propiedad que se considere relevante en la aplicación considerada, la base proporciona un listado de todos los materiales que cumplen esas restricciones, ordenados según un criterio, como pueda ser coste, densidad...

La base de datos CAMPUS da, con los requisitos anteriores, dos variedades de poliestireno impacto, como materiales seleccionados.

El mismo ejercicio, con la base GESelect, da como solución óptima variedades del ABS, que satisfacen igualmente los requerimientos establecidos.

13.10. ADHESIVOS

Una importante aplicación tecnológica de los polímeros es su capacidad para unir, de forma temporal o permanente, materiales de todo tipo, como metales, cerámicos y plásticos.

Los adhesivos pueden estar inicialmente en estado sólido o líquido, pero necesariamente pasan durante el proceso de ejecución de la unión por una fase líquida de baja viscosidad (**humectación**), hasta penetrar por las irregularidades superficiales de los adherentes. A continuación, se reconvierten a fase sólida (**espesamiento**), estando la resistencia de la unión limitada por las fuerzas interfaciales adhesivo-adherente (**adherencia**), o por la propia resistencia mecánica del material

constituyente del adhesivo (**cohesión**). El fallo de la unión por exfoliación de los adherentes es muy poco frecuente, salvo en el caso de delaminaciones inducidas en materiales compuestos.

El modo de fallo deseado para la unión es el fallo cohesivo, que significa agotar las posibilidades del material; al examinar las superficies de fractura, en este modo de fallo se observa que ambas quedan homogéneamente cubiertas por adhesivo, con una superficie estriada muy irregular. Si la *preparación superficial hubiera sido incorrecta*, dejando trazas de contaminante graso en parte de las superficies, o simplemente por efecto de *envejecimiento de la unión en atmósfera húmeda*, se produce el *fallo adhesivo o interfacial*, donde una de las superficies queda limpia de adhesivo, ocasionalmente saltando el fallo de una a otra superficie. La resistencia de la unión es impredecible en estos casos, pero siempre netamente inferior al fallo cohesivo.

Al comparar los adhesivos con otros procedimientos de unión, como la unión mediante soldadura en el caso de aleaciones metálicas, o mediante remaches en general, resulta que para igual capacidad de transmisión de carga, la unión adhesiva es la de menor peso y mayor rigidez, permitiendo unir materiales distintos. Su principal limitación es de fiabilidad estructural: uniones correctamente realizadas pierden sus características con el tiempo, debido a la humedad ambiente, cambiando el modo de fallo de cohesivo a adhesivo. Este aspecto, junto con el delicado proceso de preparación superficial requerido, limitan la aplicación industrial de los adhesivos.

HUMECTACIÓN

Para una correcta unión es imprescindible que el adhesivo haya penetrado en todas las irregularidades superficiales, buscando el máximo número de puntos de contacto entre el adhesivo y el adherente.

La Figura 13.15 presenta la imagen microscópica de la superficie de una aleación de aluminio, tratada con anodizado crómico, proceso que se emplea industrialmente para conseguir la máxima durabilidad de la unión. De nada serviría este tratamiento si el adhesivo fuera incapaz de penetrar en las oquedades generadas, de 0.1 μm de diámetro y 1 μm de profundidad, aproximadamente.

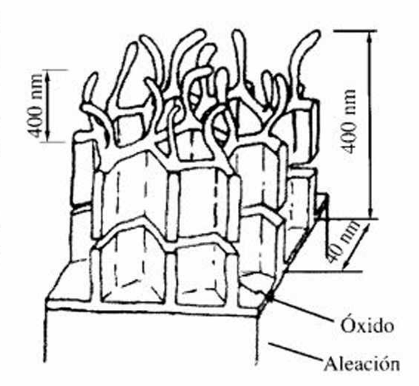


Figura 13.15. Esquema de una superficie de aleación de aluminio, después de sometida a un tratamiento de anodizado crómico, para mejorar la durabilidad de la unión adhesiva.

La humectación depende *de factores energéticos*, relacionados con la fuerza de atracción molecular adhesivo-adherente; y de *factores cinéticos*, como la viscosidad del adhesivo, temperatura y presión aplicada, que influyen en el tiempo requerido para lograr la humectación total, cuando ésta es energéticamente posible.

La posibilidad de humectación se mide al comparar la energía de superficie del sólido adherente con la tensión superficial del líquido adhesivo. La **tensión superficial** es la medida de las fuerzas de atracción mutua de los átomos o moléculas de un líquido. La Tabla 13.5 da algunos valores de esta variable; ordenados desde líquidos con enlaces secundarios apolares muy débiles, como los aceites, a líquidos molecu-

lares fuertemente polares, como el agua, los valores más altos se presentan en metales líquidos o fundidos, como el mercurio, que manifiesta la energía del enlace primario.

Tabla 13.5. Valores de la tensión superficial de líquidos (mN/m).

Aceite mineral	Resina epoxy	Agua	Mercurio
28	41	73	1130

La **energía de superficie** (dimensionalmente igual a la tensión superficial) cuantifica la atracción que ejercen los átomos del sólido situados en la superficie hacia moléculas ajenas al sólido, para compensar la atracción ejercida por los átomos internos del sólido. Los sólidos con enlaces primarios (metales y cerámicos) van a tener este valor muy alto, en comparación con los sólidos moleculares, como el hielo y los plásticos. La Tabla 13.6 recoge algunos de estos valores.

Tabla 13.6. Valores de la energía superficial de sólidos (mJ/m2).

PTFE	PE	PMMA	CFRP	ClNa	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
15.5	33	40	46	115	287	640	1300

La humectación es posible cuando la energía de superficie del sólido es superior a la tensión superficial del líquido; macroscópicamente se observa que una gota del líquido se extiende por la superficie, con un ángulo de contacto inferior a 130°. Por ejemplo, el agua moja a superficies metálicas y cerámicas limpias, pero no puede hacerlo sobre plásticos o superficies metálicas aceitadas, sobre las que forma gotas discontinuas. Se observa que el problema de humectación es crítico en algunos plásticos, como el PE o el teflón, y que los plásticos se mojan con un adhesivo líquido de su misma familia química. No hay problema para la humectación de superficies metálicas, a excepción de eliminar la película de aceite y grasas, que por su baja tensión superficial se habrá extendido y estará impregnando la superficie metálica. Cualquier líquido polimérico impregna cualquier superficie metálica, no existiendo ninguna especificidad al respecto.

PROBLEMA 13.8

Justifíquese la dificultad para imprimir textos sobre bolsas de polietileno, y sugiéranse tratamientos de superficie para remediarlo.

ESPESAMIENTO

La reconversión de la película de adhesivo líquido en sólido, capaz de resistir las tensiones cortantes, clasifica los adhesivos por su forma de endurecimiento en adhesivos de evaporación, enfriamiento y reacción química. Los dos primeros

tipos son necesariamente polímeros termoplásticos, con el consiguiente problema de fluencia, por lo que todos los adhesivos estructurales pertenecen al tercer grupo.

Adhesión con endurecimiento por evaporación. Se suministra una mezcla líquida del polímero con un disolvente volátil, o en suspensión coloidal en agua. Una vez extendido sobre las superficies a encolar, se permite al disolvente evaporarse (adhesivos de contacto), o simplemente éste emigra a través de los adherentes, en caso de superficies porosas (papel y madera).

Endurecimiento por enfriamiento (*hot melt*). Son polímeros termoplásticos, como las poliamidas, que se aplican con calor, por lo que funden y permanecen líquidos el tiempo necesario para realizar la unión, normalmente inferior al minuto. Aunque de propiedades mecánicas regulares, su comodidad de uso hace que tengan aplicación en la industria de embalaje.

Adhesivos de endurecimiento por reacción química. En principio todas las resinas termoestables estarían en este grupo, aunque por su extremada fragilidad hace que principalmente se conozcan adhesivos base epoxy, incluyendo siempre modificadores de tenacidad. Igualmente pertenecen a este grupo los adhesivos de tipo elastomérico, como poliuretanos y derivados del caucho.

Para este último grupo de adhesivos, o se dispone de un producto líquido bicomponente, que se mezcla inmediatamente antes de su uso, y se deja endurecer a temperatura ambiente, o se recibe un producto premezclado semisólido, típicamente como una película (adhesivo film) que asegura la uniformidad de espesor; el curado se activa mediante calor, hasta completar la reticulación.

Un caso singular dentro del grupo de adhesivos de reacción química son los adhesivos de cianoacrilato, adhesivos monocomponentes de curado a temperatura ambiente, en los que la polimerización se inicia por la humedad (grupos OH^-) del sustrato.

ADHERENCIA

Las fuerzas de atracción secundaria entre moléculas de adhesivo y adherente, tipo dipolo-dipolo o dipolo-dipolo inducido, que provocaron la humectación, justifican la adherencia. A pesar de ser fuerzas de baja intensidad respecto de los enlaces primarios, el gran número de puntos de contacto hace que la resultante de todos ellos supere la propia cohesión mecánica del adhesivo. Solamente en casos muy singulares se producen verdaderos enlaces por reacción química (por ejemplo, el tratamiento de las superficies de fibra de vidrio mediante organosilanos, para su posterior enlace con la resina matriz).

La ausencia de reacción química con el adherente justifica que no haya especificidad en el adhesivo respecto del material a encolar, sirviendo el mismo producto para aluminio, acero o material cerámico. Solamente los plásticos y cauchos, por razón de la humectación, y el papel y la madera, con endurecimiento por evaporación, presentan un carácter específico en cuanto el adhesivo a emplear.

Para conseguir una alta adherencia se requiere en el polímero adhesivo un gran número de grupos dipolares (—OH, —CN...) presentes en su cadena. Estos enla-

ces secundarios dipolo-dipolo inducido se debilitan cuando moléculas fuertemente dipolares, como las de agua, aparecen por su proximidad. Las moléculas de agua, siempre presentes en nuestra atmósfera, penetran lentamente por difusión a través del polímero, hasta llegar a la superficie de contacto y desplazar la unión. Las moléculas de agua se difunden individualmente a través de todos los plásticos en gran cantidad (el incremento típico en peso de un plástico seco a saturado de humedad es del 2 al 4 por ciento). La degradación por humedad de la unión adhesiva aparece como inevitable, y la única forma de retrasarla es incrementar el camino a recorrer por las moléculas de agua, lo que se consigue mediante los tratamientos superficiales.

COHESIÓN

Se ha mencionado que una unión correctamente realizada presentará inicialmente modo de fallo cohesivo, rompiendo el adhesivo sólido, que es lo máximo que se puede lograr. La resistencia mecánica de los adhesivos estructurales será del orden de 20-30 MPa, similar a los valores habituales de los materiales plásticos y muy por debajo de los materiales estructurales ordinarios. El diseño de la unión a solape simple o doble, en bisel, etc., haciendo que el adhesivo trabaje a cortadura y distribuyendo las tensiones mecánicas en la superficie encolada, permite que una unión correctamente diseñada sea capaz de transmitir la fuerza requerida, sin constituir el punto débil de la estructura.

Un polímero termoestable puro, ya reticulado, tiene un comportamiento tensión-deformación puramente elástico, como indica la Figura 13.16. Tiene muy baja tenacidad y cualquier grieta se propaga con gran facilidad, con una superficie en

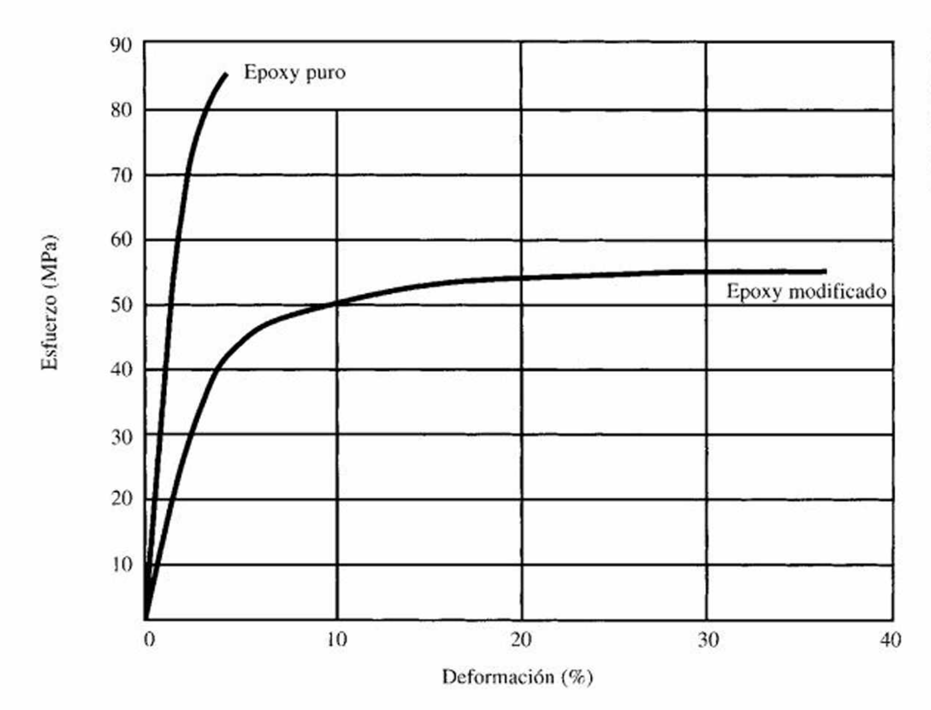


Figura 13.16. Gráfica tensión-deformación de un termoestable epoxy puro, y epoxy modificado con una suspensión de elastómero, para mejorar su comportamiento como adhesivo.

aristas vivas. En la superficie encolada habrá siempre algún punto anguloso que trabaje como entalla, por lo que la resistencia global de la unión sería baja. Este problema se corrige por modificación de la resina base, que lleva añadida elastómero o termoplástico. Resulta un producto curado similar al anterior, en el que quedan en suspensión gotas microscópicas de un material elastomérico, con gran alargamiento a rotura, que detiene la grieta cuando llega a ellas. Macroscópicamente, su comportamiento tensión-deformación se modifica como señala la Figura 13.16, añadiendo una zona de comportamiento plástico, que mejorará significativamente la resistencia de la unión.

TRATAMIENTO DE PREPARACIÓN SUPERFICIAL

Los sólidos de alta energía de superficie (metales, cerámicos) exigen un tratamiento de limpieza previo, común a todos ellos, para eliminar la película de grasas y aceites incrustada en su superficie. Este tratamiento consiste en una limpieza mecánica, más una limpieza con disolventes y una limpieza alcalina ($pH < 10$), para asegurar la eliminación total de contaminantes superficiales. A partir de ese instante, si no se produce contaminación (contacto con dedos, trapos, etc.), la humectación está asegurada, y si se realiza y ensaya inmediatamente la unión, se tendrá fallo cohesivo.

Como muestra la Figura 13.17, esta unión se degradará muy rápidamente en presencia de humedad. La velocidad de degradación depende de la naturaleza del adhesivo, de la atmósfera en la que está expuesto y del tratamiento de superficie posterior a la limpieza, específico ya para cada tipo de aleación.

Para aleaciones de aluminio se han desarrollado las técnicas de decapado ácido, consistente en exponer la superficie a una mezcla oxidante de ácido crómico y sulfúrico, lo que provoca su reconversión química y la creación de una película de

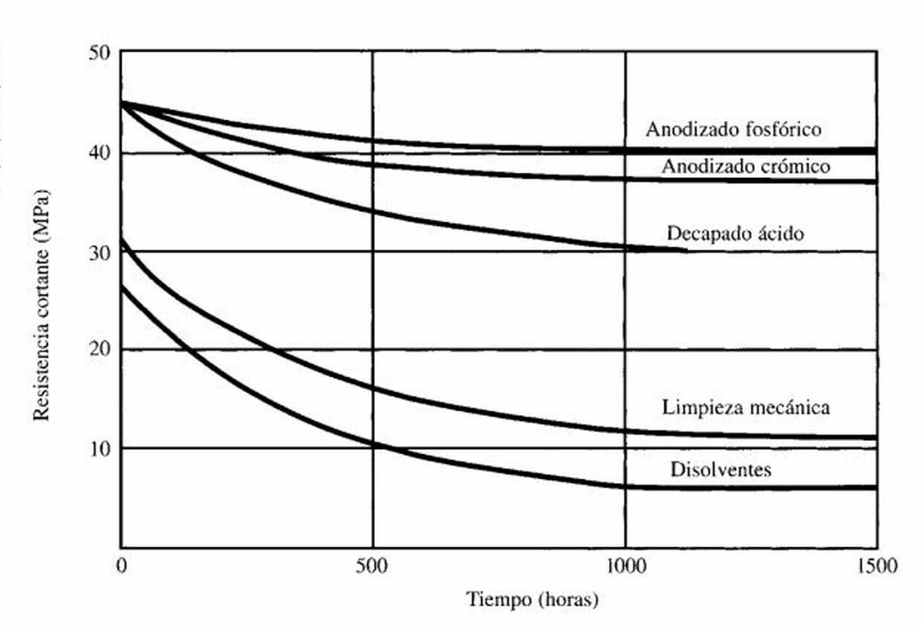


Figura 13.17. Efecto del tipo de tratamiento superficial en la durabilidad de uniones aluminio/epoxy, sometidas a envejecimiento acelerado en agua a 50 °C.

alúmina; este procedimiento se emplea para reparaciones aeronáuticas. Los anodizados crómico o fosfórico son los procesos más eficaces para conseguir una unión estructural duradera, pero deben realizarse necesariamente en factoría. Dada la sensibilidad de la superficie recién tratada a la contaminación y degradación por humedad ambiente, debe ser inmediatamente protegida mediante una imprimación, que en esencia es una resina compatible con el adhesivo base, de baja viscosidad para facilitar la impregnación, y puede también incorporar aditivos anticorrosión.

13.11. FAMILIA DE ADHESIVOS Y CRITERIOS DE SELECCIÓN

La Tabla 13.7 recoge los grandes grupos de adhesivos existentes en el mercado, con indicación del valor típico de sus propiedades y de algunos parámetros importantes de su proceso. El detalle de cada producto puede obtenerse del catálogo de los distintos fabricantes (3M, Loctite, etc.). Al comparar entre sí los distintos grupos, se puede resaltar lo siguiente:

1. Los adhesivos epoxi film, de curado a alta temperatura (120 °C, 180 °C), ofrecen los mayores valores de propiedades mecánicas. Son, sin embargo, muy rigurosos en cuanto a las condiciones de preparación superficial, y los tiempos y condiciones de proceso son poco cómodos, lo que los hace inviables para gran número de aplicaciones.
2. En el extremo opuesto de adhesivos tolerantes a la contaminación superficial, lo que les hace susceptibles de empleo por la industria de automoción, se encuentran los adhesivos base caucho, igualmente reticulables.
3. La temperatura extrema de servicio de la unión es un criterio primordial en la elección del adhesivo. El adhesivo no debe emplearse a temperaturas superiores a su T_g, que normalmente es próxima a su temperatura de curado. Los adhesivos de alta temperatura, además de ser más caros, son frágiles a bajas temperaturas, siendo entonces preferidos poliuretanos y siliconas.
4. Como adhesivo de uso cómodo destacan los cianocrilatos, de empleo en electrónica y los termofusibles. En ambos casos, el tiempo de endurecimiento es inferior al minuto, lo que simplifica el utillaje requerido, pero limita el encolado a pequeñas superficies.

Tabla 13.7. Características de adhesivos estructurales.

Resina base	Temp. curado (°C)	Temp. máx. servicio	Tiempo curado (minutos)	Resistencia cortadura	Resistencia pelado	Durabilidad
Epoxy monocomp	180	110	60-120	Alta	Alta	Alta
Epoxy bicomp	20-30	60-80	60-360	Alta	Media	Media
Poliuretano	0-30	10-200	60-80	Alta	Alta	Baja
Cianoacrilato	20-30	60-80	1-5	Media	Baja	Baja
Hot melt (PA, EVA)	00 (fusión)	60-80	0.1-2	Media	Media	Media
Poliimida	200	250	120	Alta	Baja	Alta

13.12. PROCESADO DE POLÍMEROS

La transformación de termoplásticos es más eficaz en economía y tiempo que la transformación de termoestables. En los termoplásticos es un proceso físico, consistente en calentar la materia prima hasta su licuación, y posterior colada en molde frío donde adquiere la forma de pieza deseada. Por el bajo intervalo de temperaturas requerido, tanto el calentamiento como el enfriamiento se hacen con gran rapidez, en tiempos inferiores al minuto. En los termoplásticos, el **moldeo por inyección** y el **moldeo por extrusión** son los procesos predominantes. La Figura 13.18 muestra la técnica de moldeo por inyección. El moldeo por inyección implica la fusión de un polvo de polímero antes de la inyección. Tanto el moldeo por inyección como el moldeo por extrusión son similares al procesado metalúrgico pero llevados a cabo a temperaturas relativamente bajas. El **moldeo por soplado** está surgiendo como la tercera técnica principal de procesado para termoplásticos. Con esta técnica, el proceso específico para proporcionar la forma deseada es bastante parecido a la técnica de conformado del vidrio de la Figura 12.7, con la excepción de que se necesitan temperaturas de moldeo relativamente bajas. Al igual que en la fabricación de envases de vidrio, el moldeo por soplado se usa a menudo para producir recipientes poliméricos. Además, diversos productos comerciales, incluidas piezas de las carrocerías de los automóviles, se pueden fabricar de forma económica con este método.

El **moldeo por compresión** y el **moldeo por transferencia** son los procesos predominantes para los elastómeros y polímeros termoestables. El moldeo por transferencia se ilustra en la Figura 13.19. El moldeo por compresión no es generalmente práctico para los termoplásticos porque el molde tendría que ser enfriado para asegurar que la pieza no pierde su forma al ser expulsada del molde. En el moldeo por transferencia, un material parcialmente polimerizado es introducido a

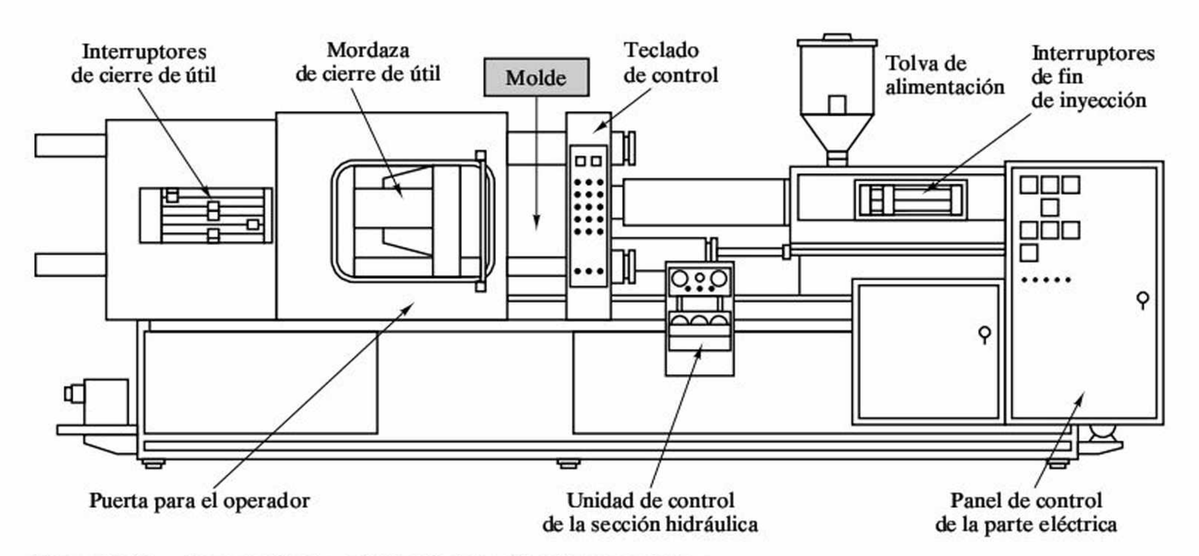


Figura 13.18. Esquema de una máquina de inyección de termoplásticos.

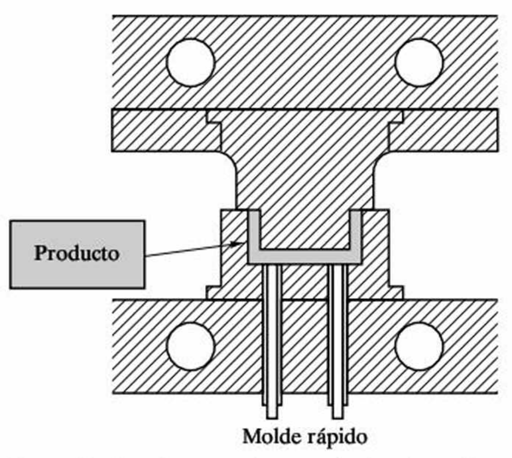


Figura 13.19. Esquema de una máquina de moldeo por compresión de termoestables.

la fuerza en un molde cerrado, donde tiene lugar la reticulación final a temperatura y presión elevadas.

RESUMEN

Los polímeros, y su derivado industrial, los plásticos, formados por polímeros más aditivos, son materiales sin grandes valores en sus propiedades mecánicas, pero con una singular ventaja: pueden moldearse a geometrías complejas con gran facilidad.

Su composición y estructura química son simples: moléculas de grandes dimensiones, lineales o ramificadas, formadas por la repetición de grupos funcionales en los que generalmente sólo intervienen C, H, O, N. La cadena de enlaces covalentes que forma el esqueleto de la macromolécula debe ser muy fuerte, para tener estabilidad térmica; aun así, es difícil encontrar plásticos que no se descompongan por encima de 300 °C.

Todas las restantes propiedades de los polímeros se justifican en base a las fuerzas de atracción intermoleculares entre segmentos de cadena. Cuando éstas son lo suficientemente intensas, consiguen incluso que el polímero se ordene parcialmente (cristalinidad). En estos casos, se podrán fabricar fibras sintéticas, en las que por orientación del enlace primario se consiguen excelentes propiedades mecánicas.

Otra característica de los plásticos, al igual que otros materiales total o parcialmente amorfos, es su temperatura de transición vítrea, o temperatura en la que se inicia una caída del módulo elástico, cambiando el material de rígido a flexible, con comportamiento viscoplástico. En los polímeros, esta temperatura se relaciona con los enlaces secundarios, con el volumen de los sustituyentes laterales y con la flexibilidad del enlace del esqueleto de la cadena molecular.

Cuando las macromoléculas están unidas entre sí sólo por enlaces secundarios, pueden deslizarse entre ellas, lo que permite su reprocesado, pero también es causa de fluencia. En los termoestables y elastómeros, esta posibilidad se anula, estableciendo anclajes químicos primarios entre ellas. El diagrama TTT (Temperatura, Tiempo, Transformación en condiciones isotermas) permite comprender bien este proceso de reticulación. Su utilidad es académica, ya que industrialmente los curados no suelen ser isotermos, ni se requiere una información tan exhaustiva.

Se ha omitido en este capítulo una descriptiva de los materiales, sustituyéndola por unas referencias y unos ejercicios sobre bases de datos de materiales plásticos. Se pretende con ello evitar al alumno una labor de memorización, así como familiarizarle con herramientas reales, evitando interpretaciones simplistas; por ejemplo, aunque se haya dado una fórmula química única para el poliestireno, las bases de datos presentan una variedad de grados para éste, con propiedades bastante diferentes. Técnicamente, el término poliestireno es tan genérico como el término acero.

Finalmente, se dan unas nociones sobre adhesivos, con las cuatro palabras clave requeridas para la correcta ejecución de una unión adhesiva: humectación, espesamiento, adherencia, cohesión. Las familias de adhesivos existentes en el mercado, y los criterios de selección para una aplicación concreta, se enuncian brevemente, con énfasis, en un concepto: No siempre el material de más altas prestaciones mecánicas es el más adecuado.

Quedan muchos aspectos por tratar. Además de temas relacionados con la síntesis del polímero, más asociados a ingeniería química, los temas de procesado, comportamiento mecánico, reciclado, fibras, pinturas, etc., han sido omitidos o tratados muy someramente. La bibliografía básica recogida al final del capítulo permitirá al lector interesado ampliar estos conceptos.

TÉRMINOS CLAVE

adherencia
aditivos
cohesión
diagrama TTT
energía de superficie
espesamiento
grado de polimerización
humectación
ley de Raoult
moldeo por compresión
moldeo por extrusión
moldeo por inyección
moldeo por soplado
moldeo por transferencia
peso molecular promedio
polimerización por adición
polimerización por condensación
polímero
promedio en número
promedio en peso
punto gel
temperatura transición vítrea
tensión superficial
termoestable
termoplásticos

REFERENCIAS

Mccrum, N. G., C. P. Buckley y **C. B. Bucknall**, *Principles of Polymer Engineering*, Oxford University Press, Inc., New York, 1988.

Ramos Carpio, M. A. y **R. de María,** *Ingeniería de los materiales plásticos*, Díaz de Santos, S. A., Madrid, 1988.

Chanda, M. y **S. K. Roy**, *Plastics technology Handbook*, Marce1 Dekker, NY, 1987.

Engineered Materials Handbook, Vol. 2, *Engineering Plastics*, ASM International, Ohio, 1988.

Engineered Materials Handbook, Vol. 3, *Adhesives*, ASM International, Ohio, 1988.

PROBLEMAS

13.1. Calcúlese la proporción de reactantes requeridos para la síntesis del PET o poli-etilen-tereftalato, a partir del ácido tereftálico HOOC—(C_6H_4)—COOH y del etilendiol HOH_2C—CH_2OH.

13.2. En un copolímero mezcla estireno-butadieno, calcúlese la proporción de monómeros requerida para que estadísticamente haya un doble enlace C═C por cada veinte enlaces sencillos C—C.

13.3. En la síntesis de una resina de poliéster insaturado, se emplea un mol de ácido maleico HOOC—CH═CH—COOH por cada tres moles de ácido ftálico, más el etanodiol necesario. Calcúlese la cantidad de alcohol requerida y esquematícese la estructura química que se obtiene.

13.4. La resina del problema anterior se mezcla con un 30 por ciento en peso de monómero estireno, y se añade iniciador para la reticulación. Calcúlese la distancia entre nudos, o número de monómeros estireno que se enlazan entre sí, antes de unirse a un doble enlace del poliéster.

13.5. Con los datos de la Figura 13.7, calcúlese la presión de reventamiento de una tubería de 1 cm de diámetro y 1 mm de espesor, con un fluido interno a 60 °C.

13.6. Con los datos de la Figura 13.8, calcúlese la presión límite para una tubería similar a la anterior, si se quiere garantizar su funcionamiento durante diez horas, al menos.

13.7. En los copolímeros al azar, la T_g se sitúa en un valor intermedio a la T_g de los dos polímeros puros, variando según las fracciones en peso presentes (ecuación de Fox: $1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2}$). Calcular la mezcla de monómeros requerida para obtener un SBR de $T_g = -30$ °C (*Dato adicional:* T_g del polibutadieno = -135 °C).

13.8. A la vista de las propiedades mecánicas, térmicas, etc. de los distintos plásticos que se reflejan en una base de datos, defínanse los requerimientos que se estimen necesarios para seleccionar el material para un ventilador de automóvil. Realícese la búsqueda, y modifíquese los requerimientos si el resultado es infructuoso (no hay ningún material que satisfaga los requerimientos establecidos, o resulta un número excesivo de ellos).



Materiales compuestos

14.1. Materiales compuestos. Clasificación y selección
14.2. Función de la fibra en el material compuesto
14.3. Función de la matriz en el material compuesto
14.4. La anisotropía del material compuesto
14.5. Aplicaciones y limitaciones de los materiales compuestos

Pertenecen a esta categoría los materiales mezcla, cuando sus constituyentes conservan su identidad química. El hormigón, como una mezcla de cemento y áridos, y la madera, en la que fibras de celulosa están embebidas en una matriz de lignina, son ejemplo de este tipo de materiales. No pertenecen a este grupo, sin embargo, materiales polifásicos, como las aleaciones metálicas, en las que mediante tratamiento térmico se cambia la composición de las fases presentes.

Los materiales compuestos se han empleado desde el principio de la civilización. En el Antiguo Egipto se mezclaba la paja con la arcilla para mejorar su resistencia al agrietamiento. Sin embargo, los principales avances en la comprensión y utilización de los materiales compuestos han ocurrido durante los cuarenta últimos años. En 1962 comienza la producción de fibras de carbono de alta resistencia, y se establece la teoría del laminado. Es el comienzo de lo que se define como materiales compuestos avanzados, *o materiales estructurales reforzados por fibras continuas de altas características*, que ofrecen unas propiedades mecánicas comparables o superiores a las aleaciones metálicas.

Los materiales compuestos avanzados se construyen por apilamiento de hojas o láminas de fibras paralelas, pudiendo cambiarse la orientación relativa entre láminas; por ello se los denomina igualmente laminados. El material resultante puede ser fuertemente anisótropo (las propiedades cambian con la dirección de ensayo). Esto permitirá un diseño del material adaptado a la geometría y solicitación mecánica prevista para la estructura. Las palas de helicóptero, con tensiones axiales dominantes, harán uso de este concepto. Su desarrollo crece con rapidez durante las dos décadas siguientes, y en los años 90 se encontrarán estos materiales en aplicaciones tan exigentes como la estructura extema de un avión de combate (Figura 14.1), el mástil de un velero de competición o los tendones de suspensión de un puente.

En este tema, que se desarrolla de forma introductoria, sugiriendo al lector interesado la lectura de referencias más detalladas que se citan al final del capítulo, se pretende establecer algunos conceptos básicos, como la función de los constituyentes y su influencia en las propiedades finales del material compuesto; los parámetros que definen la calidad del material, el concepto de laminado y el tratamiento de la anisotropía del material; finalmente se mencionan los factores limitativos para el uso de estos materiales.



Figura 14.1. Avión de combate EF-2000, desarrollado por la industria aeronáutica europea. Su estructura extema es mayoritariamente de material compuesto carbonolepoxy.

14.1. MATERIALES COMPUESTOS. CLASIFICACIÓN Y SELECCIÓN

El material compuesto (MC) está formado por una fase discontinua, también llamada refuerzo, ya que de ella dependen principalmente las propiedades mecánicas, y por una fase continua o matriz, responsable de la resistencia térmica y ambiental del material, que engloba al refuerzo y hace del material una estructura monolítica.

La forma del refuerzo permite una primera clasificación: MC granulares, MC de fibra corta y MC de fibra larga o continua. Todos los materiales compuestos avanzados están reforzados por fibras continuas de altas características.

La matriz puede ser polimérica, cerámica o metálica; cada uno de estos grupos se subdivide a su vez con materiales específicos, como matriz órganica de epoxy o de poliéster, o matriz metálica de aluminio o de titanio. La elección del tipo de matriz está condicionada fundamentalmente por la temperatura de servicio. Matrices poliméricas hasta 200 °C, matrices metálicas hasta casi la temperatura de fusión de la aleación correspondiente, y matrices cerámicas, vítreas o policristalinas, para temperaturas extremas. El proceso de producción del material compuesto cambia significativamente según el tipo de matriz, estando actualmente más desarrollado para matrices poliméricas; por su mayor simplicidad, a ellas se dedicará básicamente este capítulo.

En los **Compuestos de Matriz Metálica (MMC)** se mejora el comportamiento a fluencia respecto de la aleación base, pudiendo obtenerse una direccionalidad de las propiedades; este incremento de resistencia va unido a una disminución de la tenacidad de la aleación. Se requieren fibras especiales para evitar la reacción química fibra-matriz a altas temperaturas; los costes de fabricación son muy elevados, y se dispone de poca experiencia de su comportamiento en servicio.

Los **Compuestos de Matriz Cerámica (CMC)** presentan una enorme complejidad, tanto en su comportamiento como en su producción industrial. El objetivo es disponer de un material cerámico con la inherente resistencia térmica de los cerámicos, pero con un valor de tenacidad que permita su utilización en aplicaciones estructurales. Tejidos tridimensionales de fibra de grafito, entre los que se infiltra una matriz de carbono mediante un proceso iterativo de pirólisis *y/o* deposición en fase vapor, se han desarrollado para el revestimiento extemo de los transbordadores espaciales, o como frenos de disco para aviones y automóviles de competición.

Los **Compuestos de Matriz Polimérica** son los mejor caracterizados y los de mayor utilización industrial. Desde 1980, aviones civiles y militares incorporan progresivamente estos materiales en su estructura extema, hasta un 40 por ciento del peso total. Se requiere todavía mejorar su «tolerancia al daño», o capacidad de la estructura para soportar los accidentes usuales de servicio (corrosión, impactos, etc.), sin una degradación significativa de sus propiedades.

El tipo de fibra permite también identificar al material. Son de uso generalizado los acrónimos CFRP (*Carbon Fiber Reinforced Plastic*), GRP (*Glass Reinforced Plastic*) y AFRP (*Aramid Fiber Reinforced Plastic*), que corresponden a plásticos reforzados con fibras de carbono, vidrio y aramida, respectivamente.

El proceso de producción influye decisivamente en las propiedades finales del producto, y el diseño del elemento estructural no puede hacerse independiente del

sistema de fabricación elegido, ni en cuanto a geometrías admisibles ni en cuanto a propiedades alcanzables (permisibles de diseño). El proceso a partir de preimpregnados, con curado en autoclave, es el empleado por la industria aeronáutica, donde conseguir las máximas prestaciones es el criterio dominante; en contraposición al procesado en prensa de SMC, típico de la industria de automoción, donde la automatización y reducción de costes intervienen como factores de selección. Esta calidad estructural vendrá medida por dos variables principales: volumen de fibra y posibilidades de orientación de ésta.

14.2. FUNCIÓN DE LA FIBRA EN EL MATERIAL COMPUESTO

La **fibra** es el elemento reforzante por excelencia. Las propiedades mecánicas de cualquier material son superiores cuando ese material se presenta en forma de fibra. La Figura 14.2 ilustra la resistencia y rigidez específica de distintos materiales y fibras.

Se ha insistido en capítulos anteriores en que el módulo elástico es una propiedad asociada a la fuerza del enlace químico entre los átomos del material. Así, por ejemplo, todas las aleaciones férreas presentan un mismo módulo elástico, próximo a 200 GPa. No ocurre lo mismo con la resistencia mecánica; de hecho, se encuentra en las aleaciones férreas valores muy dispares y siempre muy inferiores (al menos diez veces) a la resistencia teórica que correspondería a romper el enlace químico.

La explicación de este comportamiento es que la presencia de defectos es dominante en la respuesta del material. Este hecho fue demostrado por Griffith ha-

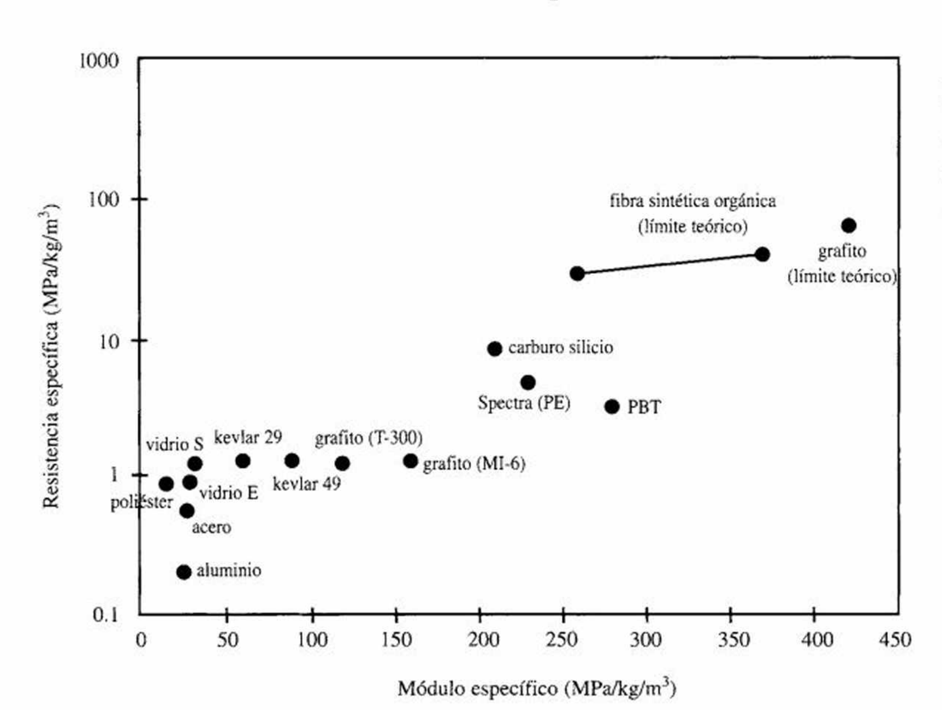


Figura 14.2. Módulo elástico y resistencia mecánica de distintos materiales, en relación a su densidad. Las fibras aventajan a los restantes materiales, acercándose al límite teórico.

cia 1920, al ensayar barras de vidrio de diámetro progresivamente inferior. Al disminuir el diámetro se aumenta la resistencia mecánica, ya que se está disminuyendo la posibilidad de encontrar un defecto de gran tamaño, por el que se inicie la rotura. Estos experimentos se asocian al concepto de mecánica de la fractura, como una propiedad que caracteriza mejor que la resistencia mecánica el comportamiento de materiales frágiles, y justifica que las fibras presenten propiedades superiores. De hecho, y salvo excepciones justificadas por su proceso de fabricación, todas las fibras de refuerzo comerciales presentan un diámetro entre 2 y 14 micras, limitando el diámetro inferiormente por razón de coste y de seguridad laboral, ya que partículas fibrosas de muy pequeño diámetro, como los asbestos, que pueden liberarse posteriormente durante el mecanizado, se asocian a problemas de salud.

El módulo elástico del vidrio no cambia por estiramiento, como tampoco cambia en el acero respecto del alambre de alta resistencia. El enlace químico está en ambos casos orientado en cualquier dirección, en el primero de ellos por tratarse de un material amorfo y en el otro por ser policristalino. En ambos casos, el módulo elástico corresponde al promedio macroscópico resultante de ensayar una malla de enlaces en todas las direcciones.

Al desarrollar en el Capítulo 13 el tema de cristalinidad y fibras sintéticas poliméricas, se vio cómo, aun siendo igualmente un material policristalino con zonas amorfas intermedias, el estiramiento provoca una rotación y alineamiento de los cristales, aumentando drásticamente su módulo elástico por orientar la fuerza en la dirección del enlace. Llevado al límite teórico de una cadena completamente extendida, respetando el ángulo de 109.5 grados del enlace —C—C—, se llegaría a un módulo elástico de 350 GPa. En la realidad, con el UHPE (Polietileno de ultra alto peso molecular) se tienen valores de 120 GPa, no demasiado alejados.

Los enlaces químicos más fuertes conocidos corresponden al grafito y diamante y, por tanto, los de mayores posibilidades como fibras. La fibra de grafito se produce como una secuencia de tostación-estiramiento de algún precursor orgánico, como PAN o brea, como se esquematiza en la Figura 14.3. Inicialmente se tendrá un filamento de carbono amorfo, pero la tensión y alta temperatura lo reconvierte progresivamente a una estructura de láminas de grafito, orientadas con la fibra, similar a la estructura de las hojas de un puerro. Las distintas variedades de fibra de carbono que se comercializan corresponden a distintos grados de conversión a grafito. A mayor temperatura de tratamiento, mayor coste, mayor porcentaje de grafito, mayor módulo elástico, y simultáneamente mayor densidad y conducti-

Figura 14.3. Esquema de la fabricación de fibras de grafito.

vidad eléctrica. A muy altas temperaturas de tratamiento se generan defectos, lo que perjudica su resistencia mecánica.

La Tabla 14.1 resume las propiedades de las tres variedades principales de fibra de refuerzo empleadas: vidrio, carbono, aramidas.

Tabla 14.1. Fibras de refuerzo para materiales compuestos. Propiedades aproximadas.

Datos año 1997	Vidrio E	Vidrio S	Carbono HS	Carbono UHM	Aramidas	UHPE
Coste (ptas./kg)	300	3000	5000	50 000	5000	20 000
E (Gpa)	72	82	200	600	140	120
S (Gpa)	1.5	3.0	4-6	2	3	2.6
Densidad real	2.54	2.48	1.7	1.85	1.5	0.97

La fibra de vidrio en sus variedades normal (Vidrio E) y de alta resistencia (S o R) será la de mayor consumo por su excelente relación resistencia/precio. Su bajo módulo elástico es su principal limitación. Es obviamente un material amorfo, de aspecto blanco, por dispersión de la luz.

Las fibras de carbono, en sus tres variantes de alta resistencia, intermedia y alto módulo, serán el material de elección para aplicaciones estructurales muy exigidas, cuando la rigidez y el peso son criterios dominantes del diseño y cuando el precio es un factor secundario.

Las fibras de poliaramida (poliamidas aromáticas), entre las que el Kevlar es el nombre comercial más conocido, tienen frente a las anteriores la propiedad de ser tenaces por sí mismas, como tejidos secos, lo que permite su uso como material flexible de blindaje y para absorción de energía de impactos. Por su buena resistencia específica a tracción, son además empleadas en el refuerzo devanado de depósitos de alta presión.

Otras fibras cerámicas, como la fibra de boro, formada por deposición química en fase vapor de boro sobre un filamento de wolframio o de carbono, o las fibras de alúmina, carburo de silicio, etc., son más caras que las fibras de carbono, sin tener mejores propiedades que éstas. La única razón de su utilización es evitar la reacción a alta temperatura entre fibra y matriz con los MMC y CMC.

Las fibras se comercializan como hilos, de 3000 a 12 000 filamentos cada uno. Estos hilos pueden a su vez formar un tejido, para facilitar su manipulación, o estar dispuestos paralelos como una cinta, impregnados en resina y sobre un papel soporte que facilita su manejo. En cualquier caso, el espesor de una de estas láminas individuales es del orden de 0.2 mm, y para lograr el espesor requerido por la pieza habrá que superponer varias láminas, formando el **laminado**. Se dispone de libertad absoluta para orientar estas láminas; de hecho, se orientarán más láminas en la dirección más solicitada mecánicamente, en lo que se denomina **secuencia de apilamiento,** o definición de la orientación de cada lámina respecto de un eje arbitrario de referencia, ligado a la estructura. La Figura 14.4 ilustra la notación empleada para definir estas secuencias.

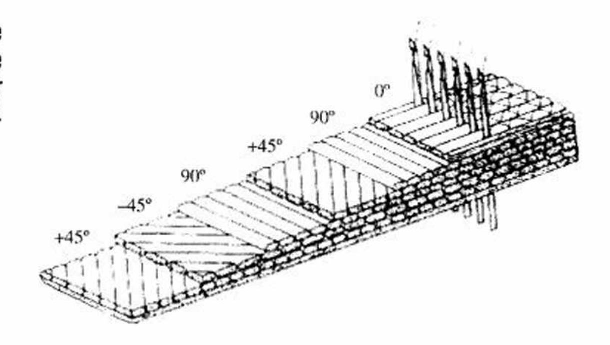


Figura 14.4. Ejemplo de un laminado, con secuencia de apilamiento (+45, −45, 90, 45, 90, 0). El cosido entre capas que se representa en la figura no es frecuente en la actualidad, y tiene por objeto mejorar la resistencia interlaminar.

Algunas consideraciones de carácter práctico sobre la orientación de fibras:

— Las orientaciones usuales son 0, 90, +145. Combinando estas orientaciones, se puede conseguir la resistencia y rigidez requerida en cualquier dirección, por el carácter tensorial de las deformaciones. Utilizar orientaciones distintas es posible, incluso conveniente en algunos procesos como el devanado de filamentos, pero en general solamente complicará la fabricación de la estructura.

— Los laminados siempre deben ser **simétricos** respecto de su plano medio, y **equilibrados**, para evitar distorsiones anómalas de la estructura, tales como alabeamientos inducidos por cambios térmicos.

— La resistencia y rigidez en una dirección cambia enormemente con la orientación dada, como pone de manifiesto la Figura 14.5; durante el diseño se tratará de optimizar la estructura, pero por el carácter frágil de la matriz nunca se emplearán en aplicaciones reales compuestos exclusivamente unidireccionales.

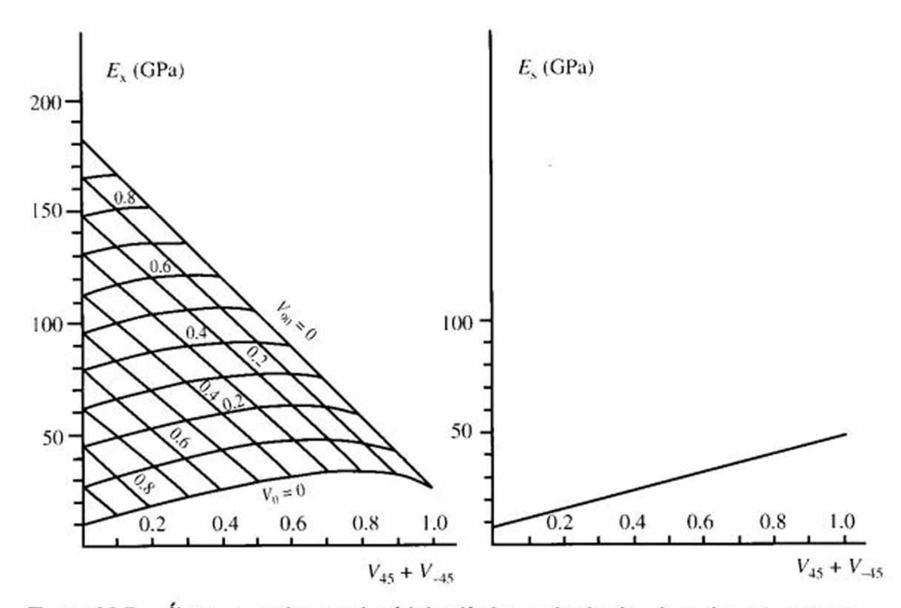


Figura 14.5. Ábaco para obtener el módulo elástico en laminados de carbono/epoxy, en función del porcentaje de láminas colocadas a 0, 90 y +/−45 grados.

Las fibras, de extraordinarias propiedades mecánicas, individualmente tienen sólo capacidad para soportar cargas de tracción; un apilado de tejidos, sin ningún ligamento entre ellos, tiene una utilidad estructural muy limitada. Una estructura debe ser un conjunto capaz de responder a solicitaciones en cualquier dirección. Se precisa por tanto de la matriz, que se encarga de distribuir las tensiones y homogeneizar las deformaciones, haciendo del laminado un sólido monolítico.

14.3. FUNCIÓN DE LA MATRIZ EN EL MATERIAL COMPUESTO

Se ha puesto de manifiesto que, sin ser responsable de soportar las cargas, la matriz juega un papel principal, manteniendo a cada fibra en su sitio y permitiendo que éstas desarrollen su capacidad estructural. Se analizarán distintos estados de carga, para identificar los requerimientos exigidos a la matriz.

Se considera en primer lugar un *material compuesto unidireccional*, con las fuerzas externas orientadas en sentido de la fibra, como se esquematiza en la Figura 14.6. La fuerza total a transmitir se reparte entre fibra y matriz, como se esquematiza sobre la propia figura. Dividiendo ambos términos por la sección transversal total, se obtiene

$$\sigma_c = \sigma_m V_m + \sigma_f V_f$$

Se ha definido V_f y V_m como la fracción de área ocupada por la fibra y la matriz, respectivamente, o como la **fracción de volumen ocupado**, dada la geometría cilíndrica. Las ecuaciones constitutivas para cada material serían:

$$\sigma_c = E_c \varepsilon_c, \quad \text{al igual que} \quad \sigma_m = E_m \varepsilon_m \quad \text{y} \quad \sigma_f = E_f \varepsilon_f$$

Por estar íntimamente unidos, fibra y matriz sufren la misma deformación, por lo que resulta

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m$$

Esta expresión se conoce como **ley de micromecánica en sentido longitudinal**. El módulo elástico longitudinal del material compuesto es un promedio del módulo de la fibra y de la matriz. Con matrices poliméricas, el módulo de la fibra

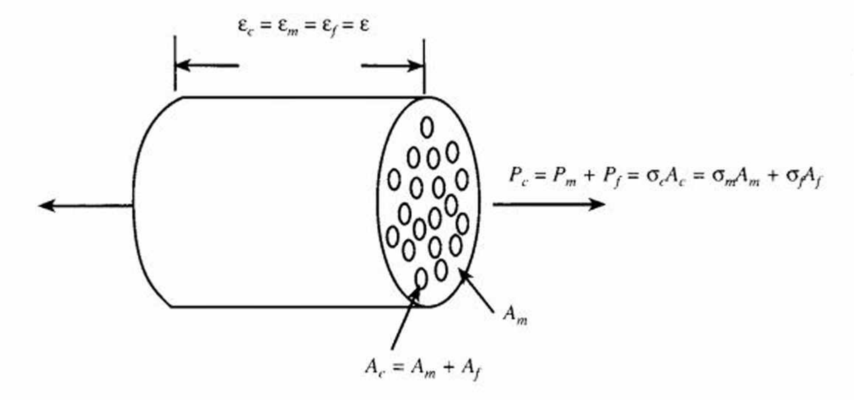


Figura 14.6. Esquema de un material compuesto unidireccional, sometido a tracción paralela a las fibras. El reparto de la carga total soportada está indicado en la figura.

es un orden de magnitud superior, al menos, al módulo de la resina, por lo que la contribución de la matriz es irrelevante.

Con un razonamiento similar, se obtiene que la resistencia mecánica del material compuesto unidireccional en sentido longitudinal será, aproximadamente,

$$S_c = S_f V_f$$

Las anteriores ecuaciones ponen de manifiesto que, en cualquier material compuesto, se debe tratar de conseguir el máximo **volumen de fibra**, por su relación lineal con las propiedades mecánicas. Con impregnación manual de resina sobre tejidos secos es difícil obtener valores superiores al 40 por ciento, y en estos casos con una notable dispersión. Por ello, en las aplicaciones más exigentes, se emplean preimpregnados, en los que la distribución de resina es muy homogénea, y próxima al óptimo práctico, que asegure llenar todos los huecos entre fibras y tejidos, y que es del orden del 60 por ciento para laminados de cinta, y del 50 por ciento para tejidos convencionales.

La matriz parece desempeñar un papel insignificante, al menos bajo este estado de cargas, lo que no es estrictamente cierto. Si se compara un haz de fibras secas con otro idéntico, que incorpora una matriz adhesiva, la rigidez de ambos será similar, pero el segundo presenta una mayor carga de rotura. En el primer caso, si una fibra falla en un punto, es ya inefectiva en toda su longitud. En el segundo caso, la fibra rota transmite localmente a través de la matriz su carga a las fibras vecinas, y vuelve a ser plenamente efectiva a cortas distancias de su punto de rotura. El efecto es semejante al que se consigue en el trenzado de cables, donde la fuerza se transmite por fricción entre hilos.

Mayor es todavía la importancia de la matriz si la fuerza aplicada fuera de compresión longitudinal. En ausencia de matriz, la fibra se ondula lateralmente, en una inestabilidad elástica. La matriz evita este desplazamiento lateral y, sin absorber directamente la carga aplicada, contribuye decisivamente a la resistencia mecánica longitudinal a compresión del material compuesto. La Figura 14.7 recoge

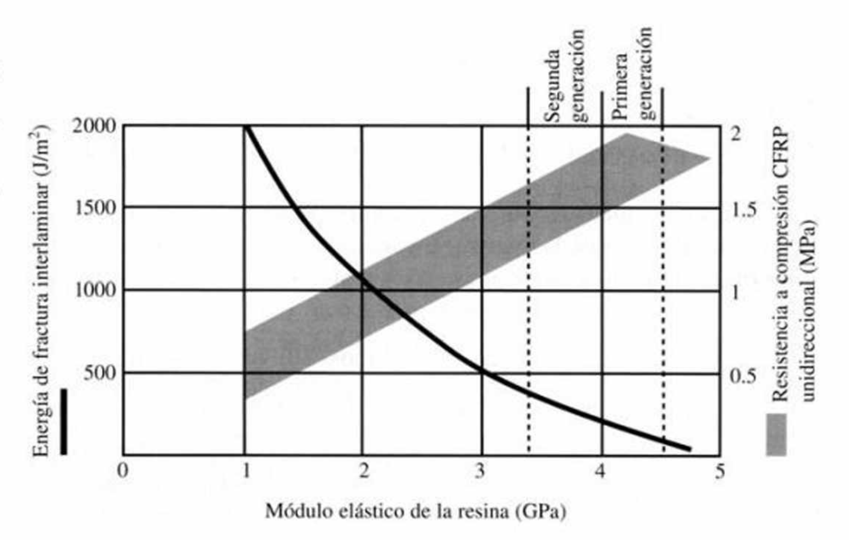


Figura 14.7. Influencia del módulo elástico de la resina en la resistencia a compresión del material compuesto, así como en la resistencia a la fractura interlaminar. En la primera generación de resinas se buscó la máxima resistencia a compresión, haciendo materiales muy sensibles a impactos.

resultados experimentales que verifican esta interpretación, siendo el módulo elástico de la matriz el parámetro crítico al respecto. A este respecto, interesan matrices muy rígidas, lo que en polímeros equivale a termoestables muy reticulados, y a temperaturas de trabajo inferiores a su temperatura de transición vítrea.

Si la fuerza estuviera aplicada en dirección perpendicular a las fibras, el efecto reforzante de éstas no entra en juego, salvo por acoplamientos por términos de Poisson, y las propiedades mecánicas del material compuesto unidireccional, en sentido transversal, serán similares a las de la matriz. Modelos micromecánicos indican que el módulo elástico transversal del MC se relaciona con el de los constituyentes a través de la expresión

$$1/E_t = V_f/E_f + V_m/E_m$$

expresión conocida como **ley de micromecánica en sentido transversal**. Puede parecer importante, a este efecto, conseguir una alta resistencia en el polímero, ya que se refleja en la resistencia transversal del material compuesto. Es sin embargo más efectivo, como se vio en el apartado anterior, superponer otra lámina de fibras en esa dirección, y confiar fundamentalmente en las fibras para transmitir cargas mecánicas.

Si bien es posible reforzar cualquier dirección del plano, en sentido normal al plano las láminas están unidas unas a otras exclusivamente por la matriz, y el requisito de alto módulo convierte a la matriz en un material frágil. *Los materiales compuestos de matriz polimérica tienen su principal limitación en las delaminaciones*, o grietas interlaminares que se generan o como defectos de fabricación, o como daños accidentales de servicio por impacto de objetos extraños, que sin dejar huella aparente en la superficie provocan una grieta interna que disminuye hasta un 50 por ciento su resistencia a compresión. Mejorar la resistencia a la delaminación, en base a mejorar la tenacidad de la matriz, es posible añadiendo partículas elastoméricas a la matriz, al igual que se hace con los adhesivos. El requisito de no perturbar el módulo elástico, ni la temperatura vítrea, ni las condiciones de absorción de humedad, unido a unas deseables características de procesabilidad, hace que las matrices poliméricas actuales sean una compleja mezcla de reactantes.

Los polímeros empleados actualmente como matrices pertenecen mayoritariamente a familias de termoestables. Los aspectos referentes a composición y transformaciones físicas y químicas que experimentan durante el curado se expusieron en la Sección 13.8; muy genéricamente, pueden darse algunas orientaciones para la selección de la matriz.

Las resinas de poliéster insaturado son las más económicas y las de mayor comodidad de uso. Su curado en caliente es muy rápido, inferior al minuto, por lo que son las resinas usuales en los procesos que exigen muy alta cadencia de producción (SMC). En general se acompañan de fibra de vidrio, nunca de fibras superiores.

Las resinas epoxídicas proporcionan mejores propiedades mecánicas, dentro de la limitada influencia de la matriz. Su curado es lento, con tiempos típicos de una a dos horas. Dentro de las resinas epoxy empleadas con los materiales compuestos, se distinguen tres generaciones:

1. Resinas de primera generación (años setenta), muy reticuladas, para obtener alto módulo elástico y resistencia térmica, pero por ello muy frágiles.
2. Segunda generación (años ochenta), donde se corrige su falta de tenacidad mediante elastómeros en dispersión. Presentaron problemas de pérdida de T_g por absorción de humedad (ensayos en condiciones de calor húmedo).
3. Las resinas actuales, que tratan de compensar ambos fenómenos, además de abordar aspectos de procesabilidad, tales como control de flujo, vida en almacén, etc.

En menor proporción se emplean otras resinas, como las fenólicas, cuando el requisito de resistencia al fuego es imperativo, las vinilester, por su buena resistencia química, o las bismaleimidas, para temperatura de servicio hasta 200 °C.

Las matrices termoplásticas ofrecen como ventaja su reprocesabilidad, que puede aprovecharse cuando se trata de fibra corta no orientada. Una gran mayoría de termoplásticos se comercializan con distintos porcentajes de fibra corta de vidrio, que mejora la rigidez del material, permitiendo su procesado por las técnicas convencionales de inyección. Entre los compuestos de fibra continua, se comercializan los TRE (Termoplásticos Reforzados Estampables), que ofrecen una alta cadencia de producción, pero con escasa libertad en cuanto a geometrías admisibles.

14.4. LA ANISOTROPÍA DEL MATERIAL COMPUESTO

La **anisotropía** de un material, o cambio del valor de sus propiedades mecánicas, térmicas o eléctricas, según la dirección escogida para ensayarlo, es una propiedad única de estos materiales. Significa una mayor complejidad en el diseño, ya que puede dar lugar a comportamientos no intuitivos y a modos de fallo inesperados. Las delaminaciones son una de las consecuencias negativas de esta anisotropía.

En el lado positivo, la anisotropía significa la posibilidad de diseñar el material junto con la estructura, adaptados óptimamente a su función. La Naturaleza realiza esa optimización de manera cotidiana; cada hueso adquiere una geometría, composición y propiedades adaptadas a la función y solicitación mecánica a la que se ve sometido. La técnica sólo recientemente ha empezado a disponer de esta posibilidad. Un laminado cuasiisótropo de grafitolepoxy (laminado con igual número de láminas en las direcciones $0/+45/90/-45$, lo que hace que tenga propiedades idénticas en cualquier dirección de su plano) tendrá una rigidez muy semejante a una placa de aleación de aluminio de igual espesor, con un ahorro en peso del 30 por ciento, consecuencia de su menor densidad. Como la gran mayoría de las aplicaciones estructurales tienen una dirección de solicitación estructural preferente, se puede mejorar aún más el diseño si la secuencia de apilamiento y la geometría de la pieza se adaptan a la funcionalidad prevista.

Las propiedades mecánicas de algunos laminados unidireccionales, con un volumen de fibra del 60 por ciento, se presentan en la Tabla 14.2, obtenidas a partir de ensayos mecánicos sobre probetas. Estos valores podrían haberse estimado a partir de las propiedades de fibra y matriz, empleando las expresiones de micromecánica, pero se cometería mayor error; la utilidad de la micromecánica es poner

Tabla 14.2. Propiedades mecánicas de laminados unidireccionales (volumen de fibra = 60 por ciento).

Fibra	Carbono alta resistencia	Carbono módulo intermedio	Carbono alta resistencia	Bono	Vidrio E	Aramida	
Matriz	**Epoxi**	**Epoxi**	**Termoplástica**	**Epoxi**	**Epoxi**	**Epoxi**	
Módulo elástico longitudinal	140 ÷ 180	205	135	205	40	75	Gpa
Módulo elástico transversal	9 ÷ 10.5	11	9	18.5	8.5	5.5	GPa
Módulo de Poisson	0.28 ÷ 0.30	0.32	0.28	0.23	0.26	0.34	—
Módulo elástico en cortadura	≈ 7.1	8.5	5.1	5.6	4.1	2.3	GPa
Resistencia longitudinal tracción	≈1500	3500	2150	1250	1050	1400	MPa
Resistencia longitud. compresión	≈1500	1550	1100	2500	610	235	MPa
Resistencia transversal tracción	40 ÷ 50	55	80	60	30	15	MPa
Resistencia transver. compresión	200 ÷ 250	150	200	200	120	55	MPa
Resistencia en cortadura	≈70	100	160	65	70	35	MPa

de manifiesto aspectos básicos, como la importancia del volumen de fibra, pero no sirve para hacer predicciones de gran exactitud numérica.

A primera vista, dado el número infinito de secuencias de apilamiento posibles, podría parecer que se requieren gigantescas bases de datos para comparar y elegir entre distintas configuraciones. Pero ello es innecesario, ya que con los datos de la tabla anterior, y utilizando la teoría del laminado, se puede predecir con razonable exactitud el comportamiento elástico de cualquier laminado.

El desarrollo del modelo matemático conocido como **teoría del laminado**, o macromecánica, no corresponde hacerlo aquí por su extensión y complejidad matemática, y puede encontrarse en cualquiera de las referencias. Existen numerosos paquetes informáticos, adaptados a PC, que realizan esa simulación. Ábacos de diseño, como el presentado en la Figura 14.5, no son más que un rudimentario procedimiento para presentar esa información. Se aprecia el abanico de posibilidades existentes, incluyendo la realización de laminados híbridos.

En los materiales que incorporan fibra corta (1 mm hasta 5 cm) no existe, salvo casos singulares, posibilidad de orientar el refuerzo, y el material tendrá un

comportamiento isótropo en su plano. Su módulo elástico equivalente puede estimarse por la expresión empírica

$$E = 3/8\, E_f V_f + E_m V_m$$

Estos materiales se conocen como «plásticos reforzados», y su comportamiento y procesado tienen más en común con los plásticos que con los laminados que se han descrito.

14.5. APLICACIONES Y LIMITACIONES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

Los materiales compuestos ofrecen una *alta resistencia y rigidez específicas*; al igual que su matriz, tienen una *buena resistencia a la intemperie* y *pueden adaptarse a geometrías muy complejas*, reduciendo significativamente el número de elementos a integrar para formar un conjunto estructural. El diseño debe contemplar las peculiaridades del material, y las posibilidades de los diferentes procesos de fabricación, y un diseño para material metálico no puede trasladarse a otros materiales con una simple adaptación de espesores, como en ocasiones se hace.

Entre los factores limitativos está la *ausencia de plasticidad*, que exige tolerancias estrictas en la fabricación. Este efecto es particularmente crítico en el caso de uniones mecánicas; pequeños desajustes originarán concentraciones de tensiones no previstas, imposibles de aliviar. Puesto que las uniones con adhesivos tampoco son sencillas, por el riesgo de delaminación, el diseño de las uniones será un aspecto crítico en las estructuras de material compuesto. Consecuencia de lo anterior es que la *reparabilidad de estas estructuras es limitada*, en ocasiones más costosa que la sustitución del elemento estructural.

Las *propiedades del material son muy sensibles a la calidad del proceso de fabricación*. El conjunto de procedimientos que se realizan antes, durante y después de la fabricación para asegurar la calidad, influyen significativamente en el coste final del producto.

La posibilidad de realizar elementos estructurales con una notable economía de peso compensa en algunas aplicaciones del mayor coste inicial, particularmente en aquellas en que el peso es un factor limitativo de sus actuaciones (aviones de combate, estructuras sometidas a cargas inerciales...), o cuando interviene en los costes de explotación (aviones civiles y sistemas de transporte, en general). Siendo el proceso de fabricación la principal componente del coste final, se considera que la innovación en los procesos, y su mayor automatización, puede aumentar la competitividad de estos materiales.

Hoy día, sin embargo, un factor técnico es su principal limitación. Si se comparan los valores de resistencia y rigidez para un compuesto grafito/epoxy, dados en la Tabla 14.2, con las propiedades de una aleación ligera de uso aeronáutico, existe una ventaja evidente en ambos términos a favor del material compuesto. Parecería entonces razonable realizar el total de la estructura en material compuesto,

en lugar del 20 por ciento y 40 por ciento que se da actualmente en los aviones de transporte y combate, respectivamente. La explicación de este hecho está en que los laminados actuales no tienen suficiente «tolerancia al daño». Pequeños impactos accidentales producen delaminaciones, casi imperceptibles, que provocan una pérdida de resistencia mecánica de casi el 50 por ciento. Los materiales compuestos se emplearán en la parte de estructura donde la rigidez es el criterio dominante, como estabilizadores y superficies de mando, ya que el módulo no sufre degradación en servicio. Por el contrario, para aquellos elementos de la estructura condicionados por resistencia, se mantiene la solución tradicional, a pesar de los indudables avances.

Un ejemplo aún más significativo de esta limitación tecnológica, y su posible superación, ocurrió en uno de los campos tecnológicamente más avanzados: los motores de combustión continua para la propulsión para aviones. En el año 1968, Rolls Royce inició el diseño de un nuevo turbofán, motor empleado en los aviones de transporte subsónico. El RB211 incluía álabes de material compuesto, que prometían prestaciones superiores. Después de cuatro años de desarrollo e inversiones millonarias, los nuevos álabes fueron incapaces de superar una prueba requerida para la aceptación del motor, consistente en soportar, sin desintegrarse, el impacto de un pájaro de 3 kg, en condiciones de vuelo. La escasa tenacidad interlaminar del material compuesto obligó a modificar el proyecto y volver a los álabes tradicionales de titanio, después de provocar una grave crisis financiera. Han sido necesarios veinte años para que, con materiales más perfeccionados y una mejor comprensión del fenómeno, General Electric decidiera intentarlo de nuevo, en el motor GE90, culminando con éxito el desarrollo.

RESUMEN

Los materiales compuestos pueden definirse como materiales mezcla, en los que algunas de sus propiedades son promedio de las de sus constituyentes, pero otras son de origen sinérgico, es decir, no estaban presentes en los constituyentes, y es su mezcla la que los potencia. Entre estas propiedades, la más importante será la tenacidad del material, no debida a efectos de plasticidad, sino al alto trabajo de fractura global, suma del trabajo de rotura de cada fibra y de su interfase con la matriz, más el trabajo de extracción de la fibra rota de su alojamiento. Este mecanismo, ya presente en la madera, se reproduce artificialmente en cada material compuesto, y permite pensar en la posibilidad de piezas de cerámica/cerámica con responsabilidad estructural.

En el capítulo se ha tratado de poner de manifiesto los principios por los que una fibra es un elemento estructural de alta resistencia, pero que necesita de la matriz para demostrar estas cualidades. Se identifica cuál es la función de la matriz y, como consecuencia de ello, los criterios para seleccionarla. Se concluye que la tolerancia al daño es todavía un factor limitativo de los materiales carbono/epoxy, por la incidencia de los impactos en las propiedades del material.

El capítulo se refiere principalmente a laminados, o materiales con fibras continuas, y que presentan anisotropía. Se menciona, aunque no se desarrolla, la teoría

que permite predecir las propiedades de un material con cualquier configuración u orientación de capas con sólo conocer las propiedades de la lámina.

Las propiedades del material no tienen que ver solamente con sus constituyentes, sino también y sobre todo con el proceso de fabricación. El concepto de volumen de fibra, y cómo determinarlo experimentalmente, es esencial. Igualmente, los procedimientos para asegurar y verificar la calidad, que no se han mencionado en esta introducción, son una parte imprescindible de la tecnología de materiales compuestos.

TÉRMINOS CLAVE

anisotropía
compuesto de matriz cerámica
compuesto de matriz metálica
compuesto de matriz polimérica
delaminaciones
fibra
laminado
laminado equilibrado
laminado simétrico
longitudinal
matriz
micromecánica
secuencia de apilamiento
teoría del laminado
transversal
volumen de fibra

REFERENCIAS

Engineered Materials Handbook, Vol. 1, *Composites*, ASM International, Ohio, 1987.

Niu, M. C. Y., *Composite Airframe Structures*, Technical Books Co., Los Ángeles, 1992.

PROBLEMAS

14.1. Si se tiene una resina epoxy de densidad 1.3 g/cc, módulo elástico 2 Gpa y alargamiento a rotura 2 por 140, calcúlense la densidad y propiedades mecánicas de laminados unidireccionales de vidrio, carbono HS y Kevlar, utilizando los datos de la Tabla 14.1, y compárense los resultados con la Tabla 14.2.

14.2. Resúelvase el problema anterior, en el supuesto de que en vez de un laminado unidireccional, se trata de un compuesto cuasiisótropo de fibra corta.

14.3. Póngase un ejemplo de **(a)** laminado simétrico no equilibrado, **(b)** laminado equilibrado simétrico y **(c)** laminado no simétrico equilibrado.

14.4. Se tiene un laminado de carbono/epoxy, en configuración $(0.90)_s$. Las propiedades del material unidireccional se dieron en la primera columna de la Tabla 14.2. El espesor de cada lámina es 0.25 mm. Se toma una probeta de 10 mm de ancho, y se somete a un ensayo de tracción, con la fuerza en dirección de las fibras de 0 grados: **(a)** Calcúlese la deformación longitudinal cuando la fuerza aplicada sea 5000 newtons. **(b)** Determínense la carga soportada por cada una de las láminas y la deformación transversal del laminado. **(c)** ¿Qué ocurrirá cuando de ese laminado se corte la probeta en dirección 45 grados, y se ensaye como en el caso anterior?

14.5. Una muestra de material compuesto vidrio/epoxy pesaba 2 g, y su peso sumergido en agua (densidad 1) era 0.908 g. Al eliminar la resina mediante tostación a 600 °C, el peso de la fibra restante era de 1.323 g. Calcúlense la densidad, volumen de fibra y poros de este material. [*Datos adicionales:* densidades (g/cc) fibra: 2.54; resina: 1.3.]

PARTE III

MATERIALES ELECTRÓNICOS Y MAGNÉTICOS

Capítulo 15. Conducción eléctrica
Capítulo 16. Comportamiento óptico
Capítulo 17. Semiconductores
Capítulo 18. Materiales magnéticos



Capítulo 15

Conducción eléctrica

15.1. **Portadores de carga y conducción**
15.2. **Niveles y bandas de energía**
15.3. **Conductores**
Termopares
Superconductores
15.4. **Aislantes**
Ferroeléctricos
Piezoeléctricos
15.5. **Semiconductores**
15.6. **Materiales compuestos**
15.7. **Materiales: clasificación eléctrica**

En el Capítulo 2 se explicó cómo el enlace atómico podía servir de base para hacer una clasificación de los materiales de ingeniería. En este capítulo se acudirá a una propiedad específica de los materiales para reforzar la clasificación, *la conducción eléctrica*. Esto no debe extrañar, como consecuencia de la naturaleza electrónica del enlace atómico. La conducción eléctrica es el resultado del movimiento de los portadores de carga (como los electrones) dentro del material. Una vez más se tiene un ejemplo de que la estructura condiciona las propiedades. En el Capítulo 6 se explicó cómo la estructura atómica y microscópica son la causa de varias propiedades mecánicas y ópticas. Las propiedades eléctricas provienen de la estructura electrónica.

La facilidad o dificultad con que tiene lugar la conducción puede ser entendida retomando el concepto de los niveles de energía introducidos en el Capítulo 2. En los materiales sólidos, los niveles discretos de energía dan lugar a las bandas de energía. Es el espacio relativo entre esas bandas (en una escala de energía) lo que determina la magnitud de la conductividad. Los metales, con altos valores de conductividad, se denominan *conductores*. Las cerámicas, vidrios y polímeros, con pequeños valores de conductividad, se denominan *aislantes*. Los *semiconductores*, con valores intermedios de conductividad, se definen mejor por la naturaleza única de su conducción eléctrica.

15.1. PORTADORES DE CARGA Y CONDUCCIÓN

La conducción eléctrica en los materiales tiene lugar por medio de especies individuales, de escala atómica, denominadas **portadores de carga**. El ejemplo más simple de portadores de carga es el *electrón*, una partícula con una carga negativa de 0.16×10^{-18} C (*véase* la Sección 2.1). El **hueco electrónico** es un concepto más abstracto, y consiste en la ausencia de un electrón en una nube de electrones. La ausencia de la carga negativa del electrón da al hueco electrónico una carga positiva efectiva de 0.16×10^{-18} C en relación con su entorno. Los huecos electrónicos juegan un papel primordial en el comportamiento de los materiales semiconductores y serán descritos con detalle en la Sección 15.5. En los materiales iónicos, los aniones pueden servir como portadores de carga negativa y los cationes como portadores de carga positiva. Como se vio en la Sección 2.2, la valencia de cada ion indica la carga, positiva o negativa, en múltiplos de 0.16×10^{-18} C.

En la Figura 15.1 se muestra un sencillo método para medir la conducción eléctrica. La **intensidad de corriente**, I, que circula por un circuito con una **resistencia**, R, y un **voltaje**, V, fijos, viene dada por la **ley de Ohm**[1],

$$V = IR, \tag{15.1}$$

[1] Georg Simon Ohm (1787-1854), físico alemán. Publicó por primera vez la Ecuación 15.1. Su definición de resistencia llevó a la denominación de la unidad de medida de la misma en su honor.

donde V se da en voltios[2], I en amperios[3] (1 A = 1 C/s) y R en ohmios. El valor de la resistencia depende de la geometría de la muestra; R aumenta con la longitud, l, y disminuye con el área, A. Como consecuencia, se define una propiedad característica de un determinado material e independiente de la geometría del mismo, la **resistividad**, ρ:

$$\rho = \frac{RA}{l}. \qquad \textbf{(15.2)}$$

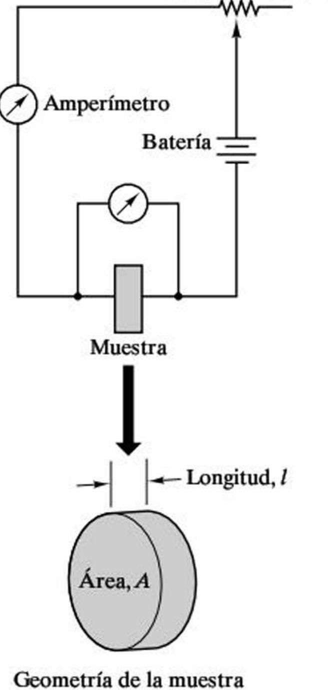


Figura 15.1. Esquema de un circuito para la medida de la conductividad eléctrica. Las dimensiones de la probeta hacen referencia a la Ecuación 15.2.

Las unidades de la resistividad son $\Omega \cdot$m. Una propiedad de los materiales igualmente útil es el recíproco de la resistividad, la **conductividad**, σ, donde

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \qquad \textbf{(15.3)}$$

con unidades de $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$. La conductividad será el parámetro más conveniente para establecer una clasificación eléctrica de los materiales (Sección 15.7).

La conductividad es el producto de la densidad de portadores de carga, n, la carga de éstos, q, y la movilidad de cada portador, μ:

$$\sigma = nq\mu. \qquad \textbf{(15.4)}$$

Las unidades de n son m^{-3}, la de q el culombio, y $m^2/(V \cdot s)$ la de μ. La movilidad es la velocidad media de los portadores (**velocidad de deriva**), $\bar{v}$, dividida entre el campo eléctrico, E:

$$\mu = \frac{\bar{v}}{E}. \qquad \textbf{(15.5)}$$

La velocidad de deriva se indica en unidades de m/s, y el campo eléctrico ($E = V/l$) en V/m.

Cuando contribuyen a la conducción tanto portadores de carga positivos como negativos, la Ecuación 15.4 debe desarrollarse para tener en cuenta ambas contribuciones:

$$\sigma = n_n q_n \mu_n + n_p q_p \mu_p. \qquad \textbf{(15.6)}$$

Los subíndices n y p hacen referencia a los portadores de carga negativos y positivos, respectivamente. Para los electrones, huecos electrónicos e iones monovalentes, el valor de q es 0.16×10^{-18} C. Para iones multivalentes, el valor es $|Z_i| \times (0.16 \times 10^{-18}$ C), donde $|Z_i|$ es la valencia (por ejemplo, 2 en el O^{2-}).

---

[2] Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta (1745-1827), físico italiano, hizo las mayores aportaciones al desarrollo y comprensión de la electricidad, incluyendo la primera batería o fuente de «voltaje».

[3] André Marie Ampère (1755-1836), matemático y físico francés, otro de los mayores impulsores de la «electrodinámica» (término que él acuñó).

En la Tabla 15.1 se proporcionan los valores de la conductividad de una amplia gama de materiales de ingeniería. Es evidente que el valor de la conductividad lleva a distinguir diferentes categorías de materiales, consecuentes con los tipos que se delinearon en los Capítulos 1 y 2. Al final de este capítulo se describirá con detalle este sistema de clasificación eléctrica, pero antes es necesario analizar la naturaleza de la conducción eléctrica para entender por qué la conductividad varía en más de 20 órdenes de magnitud entre los diferentes materiales de uso común en ingeniería.

Tabla 15.1. Conductividad eléctrica, a temperatura ambiente, de algunos materiales.

Tipo de conducción	Material	Conductividad, σ $(\Omega^{-1}\cdot m^{-1})$
Conductores	Aluminio (recocido)	35.36×10^6
	Cobre (recocido)	58.00×10^6
	Hierro (99.99 + %)	10.30×10^6
	Acero (cable)	$5.71\text{-}9.35 \times 10^6$
Semiconductores	Germanio (alta pureza)	2.0
	Silicio (alta pureza)	0.40×10^{-3}
	Sulfato de plomo (alta pureza)	38.4
Aislantes	Óxido de aluminio	$10^{-10}\text{-}10^{-12}$
	Vidrio de borosilicato	10^{-13}
	Polietileno	$10^{-13}\text{-}10^{-15}$
	Nylon 66	$10^{-12}\text{-}10^{-13}$

Fuente: Datos de C. A. Harper, Ed., *Handbook of Materials and Processes for Electronics*, McGraw-Hill Book Company, NY, 1970; y J. K, Stanley, *Electrical and Magnetic Properties of Metals*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1963.

EJEMPLO 15.1

Un hilo (1 mm de diámetro por 1 m de longitud) de una aleación de aluminio (que contiene un 1.2 por ciento de Mn) se coloca en un circuito eléctrico como el de la Figura 15.1. A lo largo de la longitud del hilo se mide una caída de potencial de 432 mV cuando circula una intensidad de 10 A. Calcúlese la conductividad de esta aleación.

SOLUCIÓN

Según la Ecuación 15.1,

$$R = \frac{V}{I} = \frac{432 \times 10^{-3}\ \text{V}}{10\ \text{A}} = 43.2 \times 10^{-3}\ \Omega.$$

Según la Ecuación 15.2,

$$\rho = \frac{RA}{l} = \frac{(43.2 \times 10^{-3}\ \Omega)[\pi(0.5 \times 10^{-3}\ \text{m})^2]}{1\ \text{m}} = 33.9 \times 10^{-9}\ \Omega\cdot\text{m}.$$

Según la Ecuación 15.3,

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{33.9 \times 10^{-9}\ \Omega \cdot \text{m}} = 29.5 \times 10^{6}\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}.$$

EJEMPLO 15.2

Suponiendo que la conductividad del cobre, dada por la Tabla 15.1, es debida por completo a los electrones libres [con una movilidad de 3.5×10^{-3} $\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$], calcúlese la densidad de los electrones libres del cobre a temperatura ambiente.

Solución

Según la Ecuación 15.4,

$$n = \frac{\sigma}{q\mu} = \frac{58.00 \times 10^{6}\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}}{0.16 \times 10^{-18}\ \text{C} \times 3.5 \times 10^{-3}\ \text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})} = 104 \times 10^{27}\ \text{m}^{-3}.$$

EJEMPLO 15.3

Compárese la densidad de los electrones libres del cobre obtenida en el Ejemplo 15.2 con la densidad de átomos.

Solución

Según el Apéndice 1,

$$\rho_{\text{Cu}} = 8.93\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ con una masa atómica} = 63.55 \text{ uma}$$

y

$$\rho = 8.93\ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 10^{6}\ \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3} \times \frac{1\ \text{g} \cdot \text{átomo}}{63.55\ \text{g}} \times 0.6023 \times 10^{24}\ \frac{\text{átomos}}{\text{g} \cdot \text{átomo}}$$

$$= 84.6 \times 10^{27}\ \text{átomos/m}^3.$$

Esto es comparable a los 104×10^{27} electrones/m^3 del Ejemplo 15.2, esto es,

$$\frac{\text{electrones libres}}{\text{átomo}} = \frac{104 \times 10^{27}\ \text{m}^{-3}}{84.6 \times 10^{27}\ \text{m}^{-3}} = 1.23.$$

En otras palabras, la conductividad del cobre es alta porque cada átomo contribuye aproximadamente con un electrón libre a la conducción. En el Ejemplo 15.13 se verá que, en los semiconductores, el número de electrones conductores con que contribuye cada átomo es considerablemente menor.

EJEMPLO 15.4

Calcúlese la velocidad de deriva de los electrones libres del cobre, cuando es sometido a un campo eléctrico de 0.5 V/m.

SOLUCIÓN

Según la Ecuación 15.5,

$$\bar{v} = \mu E = [3.5 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^2/(V \cdot s)}](0.5\ \mathrm{V \cdot m^{-1}}) = 1.75 \times 10^{-3}\ \mathrm{m/s}.$$

PROBLEMA 15.1

(a) El hilo descrito en el Ejemplo 15.1 experimenta una caída de voltaje de 432 mV. Calcúlese la caída de voltaje que sufrirá un hilo de la misma aleación con 0.5 mm de diámetro × 1 m de longitud, por el que circula también una corriente de 10 A. **(b)** Repítase la parte (a) para un hilo de 2 mm de diámetro.

PROBLEMA 15.2

¿Cuántos electrones libres habrá en un carrete de hilo de cobre de alta pureza (1 mm de diámetro × 10 m de longitud)? (*Véase* el Ejemplo 15.2.)

PROBLEMA 15.3

En el Ejemplo 15.3, se comparó la densidad de los electrones libres del cobre con la densidad de átomos. ¿Cuántos átomos de cobre habrá en el carrete de hilo que se describió en el Ejemplo 15.2?

PROBLEMA 15.4

En el Ejemplo 15.4 se calculó la velocidad de deriva de los electrones libres del cobre. ¿Cuánto tiempo tardará un electrón libre en recorrer el carrete de hilo descrito en el Ejemplo 15.2, bajo un gradiente de voltaje de 0.5 V/m?

15.2. NIVELES Y BANDAS DE ENERGÍA

En la Sección 2.1 se vio cómo las órbitas de electrones de un átomo aislado están asociadas con niveles discretos de energía (Figura 2.3). Ahora, se verá un ejemplo similar. La Figura 15.2 muestra un diagrama de niveles de energía para un átomo aislado de sodio. Como se indica en el Apéndice 1, la configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. El diagrama de niveles de energía indica que en realidad hay tres órbitas asociadas con el nivel de energía $2p$ y que cada una de las órbitas $1s$, $2s$ y $2p$ están ocupadas por dos electrones. Esta distribución de los electrones en las órbitas es una manifestación del **principio de exclusión de Pauli**[4], importante

[4] Wolfgang Pauli (1900-1958), físico austríaco-estadounidense que hizo una gran contribución al desarrollo de la física atómica. En gran medida, la comprensión (proporcionada por el principio de exclusión) de la ocupación de la capa exterior de electrones permite entender el orden de la tabla periódica. Estos electrones de la capa exterior desempeñan un importante papel en las características químicas de los elementos.

concepto de la mecánica cuántica que indica que dos electrones no pueden ocupar el mismo estado. Cada línea horizontal que se muestra en la Figura 15.2 representa una órbita diferente (un único conjunto de tres números cuánticos). Cada una de estas órbitas puede ser ocupada por dos electrones debido a que están en dos estados diferentes; esto es, los electrones tienen espines opuestos o antiparalelos (que representan diferentes valores de un cuarto número cuántico). La órbita exterior (3*s*) está semiocupada (ocupada por un solo electrón). Mirando el Apéndice 1, se observa que el siguiente elemento en la tabla periódica (Mg) llena la órbita 3*s* con dos electrones (los cuales, por el principio de exclusión de Pauli, tendrían espines opuestos).

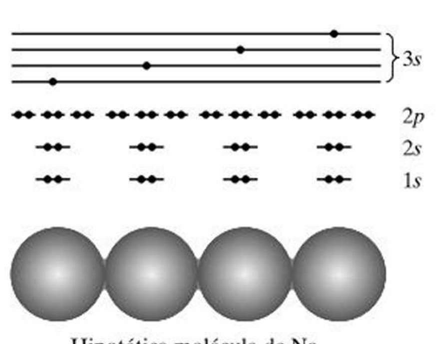


Figura 15.2. Diagrama de niveles de energía para un átomo de sodio aislado.

Considérese a continuación una hipotética molécula de sodio de cuatro átomos, Na_4 (Figura 15.3). Los diagramas de energía de los electrones del núcleo del átomo ($1s^2 2s^2 2p^6$) no presentan cambios. Sin embargo, los cuatro electrones de las órbitas externas están afectados por el principio de exclusión de Pauli, ya que los electrones deslocalizados son ahora compartidos por los cuatro átomos de la molécula y, por tanto, estos electrones no pueden ocupar una única órbita. El resultado es una «división» del nivel de energía 3*s* en cuatro niveles ligeramente diferentes. Esto hace único a cada nivel y satisface el principio de exclusión de Pauli. Es posible que la división produzca sólo dos niveles, cada uno de ellos ocupado por dos electrones con espín opuesto. De hecho, el emparejamiento de electrones en un determinado orbital tiende a ser retrasado hasta que todos los niveles de una determinada energía tienen un único electrón. Esto se conoce como **regla de Hund**[5]. Otro ejemplo es el nitrógeno (elemento 7), que tiene tres electrones 2*p*, cada uno en un orbital diferente de igual energía. El emparejamiento de dos electrones 2*p* de espín opuesto en un único orbital no tiene lugar hasta el elemento 8 (oxígeno). El resultado de esta división es una estrecha *banda* de niveles de energía que se corresponde con lo que fue un solo nivel 3*s* en el átomo aislado. Un aspecto importante en esta estructura electrónica es que, al igual que en el nivel 3*s* del átomo aislado, la banda 3*s* de la molécula de Na_4 está medio llena. Como resultado, la movilidad del electrón entre átomos adyacentes es bastante alta.

Una sencilla extensión del efecto observado en la hipotética molécula de cuatro átomos se puede ver en la Figura 15.4, en la cuál un gran número de átomos de

Figura 15.3. Diagrama de los niveles de energía de una hipotética molécula de Na_4. Las cuatro órbitas externas, rayadas, están desdobladas en cuatro niveles de energía ligeramente distintos, tal y como predice el principio de exclusión de Pauli.



[5] F. Hund, *Z. Physik 42*, 93 (1927).

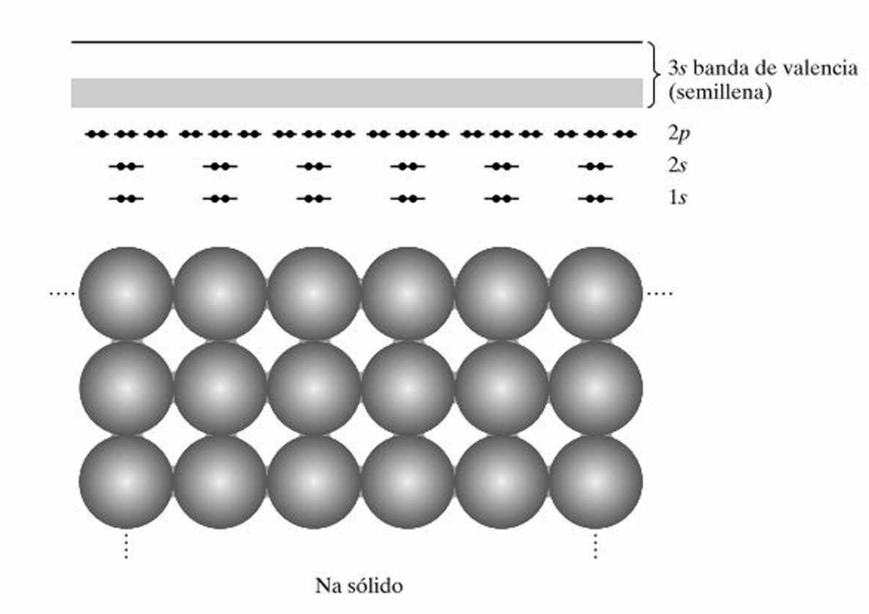


Figura 15.4. Diagrama de los niveles de energía del sodio sólido. Los niveles discretos de energía 3*s* de la Figura 15.2 han dado lugar a un banda de energía pseudocontinua (semillena). De nuevo, se predice el desdoblamiento del nivel 3*s* de energía mediante el principio de exclusión de Pauli.

sodio están unidos por enlaces metálicos para producir un sólido. En este sólido metálico, los electrones del núcleo del átomo tampoco están directamente involucrados en el enlace, y sus diagramas de energía permanecen esencialmente sin cambios. Sin embargo, el gran número de átomos involucrados (del orden del número de Avogadro) produce un gran número de divisiones de los niveles de energía de las órbitas exteriores (3*s*). El intervalo total de valores de energía para las diferentes órbitas 3*s* no es muy grande. Por el contrario, la distancia entre las órbitas adyacentes 3*s* es extremadamente pequeña. El resultado es una **banda de energía** pseudocontinua correspondiente al nivel de energía 3*s* del átomo aislado. Como ocurría con el átomo aislado de Na y la hipotética molécula Na_4, la banda de energía del electrón de valencia en el sólido metálico está medio llena, lo que permite una gran movilidad de los electrones de las órbitas externas a través del sólido. Por ser debida a los electrones de valencia, la banda de energía de la Figura 15.4 se denomina también **banda de valencia**. Una importante conclusión es que los metales son buenos conductores eléctricos porque su banda de valencia está parcialmente ocupada. Esta afirmación es válida, aunque la naturaleza de la banda de valencia parcialmente llena es diferente en algunos metales. Por ejemplo, en el Mg (elemento número 12), hay dos electrones 3*s* que llenan la banda de energía, semiocupada en el Na (elemento número 15). Sin embargo, el Mg tiene vacía una banda más alta, que se solapa con la llena. El resultado es una banda de valencia parcialmente llena.

Es posible tener una visión más detallada de la naturaleza de la conducción eléctrica en los metales considerando cómo varía la banda de energía con la temperatura. La Figura 15.4 presupone que los niveles de energía en la banda de valencia están completamente llenos hasta la mitad de la banda y completamente vacíos por encima. De hecho, esto es cierto sólo a la temperatura del cero absoluto (0 K). La Figura 15.5 ilustra este aspecto. La energía del estado ocupado más alto

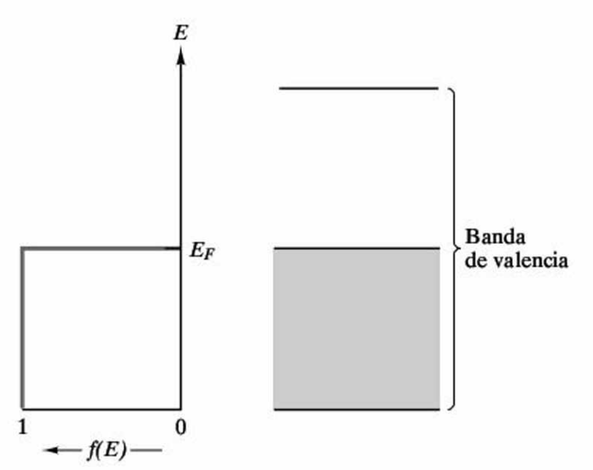


Figura 15.5. La función de Fermi, $f(E)$, describe el llenado de los niveles de energía. A 0 K, todos los niveles de energía por debajo del nivel de Fermi, E_F, están completamente llenos, y por encima, completamente vacíos.

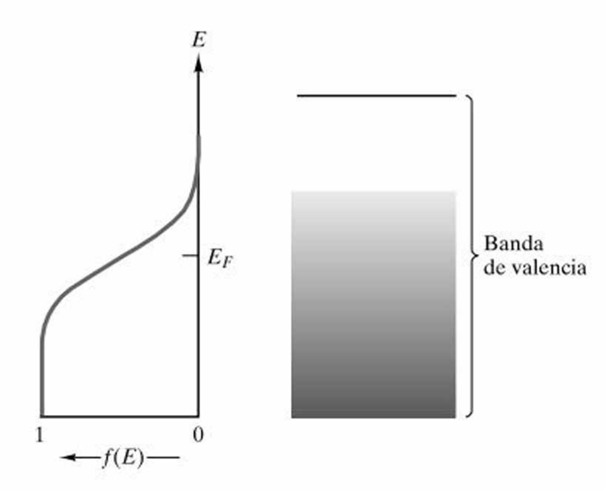


Figura 15.6. A $T > 0$ K, la función de Fermi, $f(E)$, indica el ascenso de algunos electrones por encima de E_F.

en la banda de energía (a 0 K) se denomina **nivel de Fermi**[6] (E_F). El grado con que se llena un determinado nivel de energía viene dado por la **función de Fermi**, $f(E)$. Representa la probabilidad de que un determinado nivel de energía, E, esté ocupado por un electrón y puede, por tanto, tomar valores entre 0 y 1. A 0 K, $f(E)$ es igual a 1 por debajo de E_F y 0 por encima. Este caso límite (0 K) no conlleva conducción eléctrica, dado que los niveles de energía por debajo de E_F están llenos. Para que existiese conducción sería necesario incrementar la energía de los electrones hasta un nivel por encima de E_F (niveles vacíos). Este aumento de energía requiere alguna fuente de energía externa. Una forma de proporcionar esa energía es por medio de energía térmica obtenida tras calentar el material por encima de los 0 K. La función de Fermi resultante, $f(E)$, se muestra en la Figura 15.6. Para $T > 0$ K, algunos de los electrones justo por debajo de E_F son obligados a ocupar niveles superiores. La relación entre la función de Fermi, $f(E)$, y la temperatura absoluta, T, es

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}, \tag{15.7}$$

donde k es la constante de Boltzmann (13.8×10^{-24} J/K). En el límite $T = 0$ K la Ecuación 15.7 proporciona la función escalón de la Figura 15.5. Para $T > 0$ K, indica que $f(E)$ es aproximadamente 1 muy por debajo de E_F y 0 muy por encima. Cerca de E_F, $f(E)$ varía suavemente entre esos dos valores. A E_F el valor de $f(E)$ es 0.5. A medida que la temperatura aumenta, también lo hace la distancia durante

[6] Enrico Fermi (1902-1954), físico italiano, hizo numerosas contribuciones a la ciencia del siglo XX, incluyendo el primer reactor nuclear en 1942. Su desarrollo de un mejor entendimiento de la naturaleza de los electrones en los sólidos se produjo casi veinte años antes.

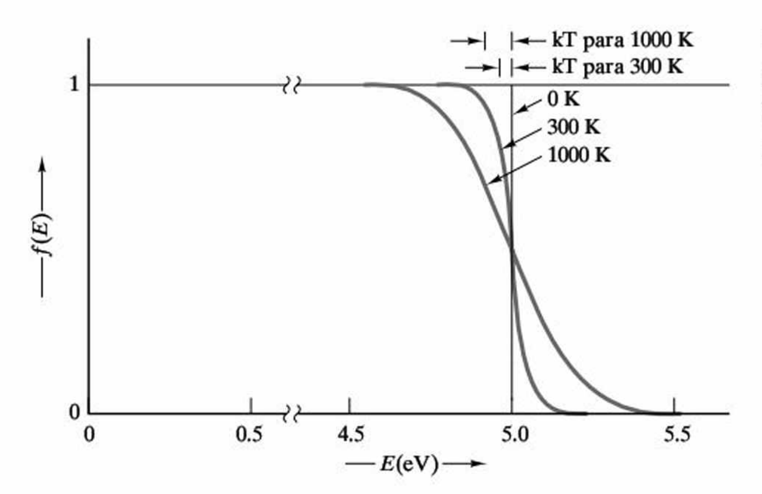


Figura 15.7. Variación de la función de Fermi, $f(E)$, con la temperatura para un determinado metal (con $E_F = 5$ eV). Obsérvese que el rango de energía en el que la función pasa de 1 a 0 es proporcional a kT.

la cual $f(E)$ varía de 1 a 0 (Figura 15.7), siendo del orden de kT. En resumen, los metales son buenos conductores de la electricidad porque la energía térmica es suficiente para hacer ascender a los electrones a niveles de energía por encima del nivel de Fermi, normalmente desocupados. En estos niveles ($E > E_F$), la accesibilidad a los niveles desocupados de los átomos adyacentes tiene como consecuencia una alta movilidad de los electrones de conducción, conocidos como **electrones libres**, a través del sólido.

La explicación de las bandas de energía se ha centrado hasta ahora en los metales y en por qué son buenos conductores eléctricos. Considérese ahora el caso de un sólido no metálico. Por ejemplo, el carbono en la estructura del diamante, muy mal conductor. En el Capítulo 2 se vio que los electrones de valencia en este material de enlace covalente son compartidos por los átomos adyacentes. El resultado es que la banda de valencia del carbono está llena. Esta banda de valencia se corresponde con el nivel híbrido de energía sp^3 de un átomo aislado de carbono (Figura 2.3). Hacer ascender a los electrones a niveles de energía por encima del nivel sp^3 de un átomo aislado de carbono requeriría superar regiones de energía prohibidas. En el sólido, de forma similar, hacer ascender a un electrón de la banda de valencia a la **banda de conducción** requiere subir por encima de una **separación entre bandas de energía**, E_g (Figura 15.8). El concepto de nivel de Fermi, E_F, continúa siendo aplicable. Sin embargo, E_F está ahora en el centro de la zona de separación entre bandas de energía. En la Figura 15.8, la función de Fermi, $f(E)$, corresponde a temperatura ambiente (298 K). Se debe tener en mente que las probabilidades que predice $f(E)$ son aplicables tan sólo en las bandas de valencia y conducción. Los electrones no pueden tener niveles de energía dentro de la separación entre bandas de energía. La conclusión que debe obtenerse a la vista de la Figura 15.8 es que $f(E)$ es prácticamente 1 en la banda de valencia y 0 en la de conducción. La incapacidad de la energía térmica para hacer ascender un número suficiente de electrones a la banda de conducción, proporciona al diamante su baja conductividad eléctrica característica.

Como último ejemplo, considérese el silicio, elemento número 14, situado justo debajo del carbono en la tabla periódica (Figura 2.2). En el mismo grupo de la

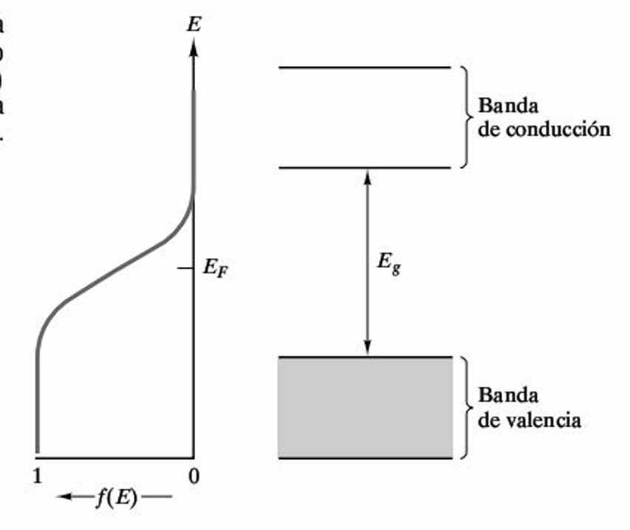


Figura 15.8. Comparación de la función de Fermi, $f(E)$, con la estructura de bandas de energía de un aislante. Idealmente no existe ningún electrón en la banda de conducción ($f(E) = 0$) debido a la magnitud de la separación entre bandas de energía (> 2 eV).

tabla periódica, el silicio posee unas características químicas similares al carbono. De hecho, el silicio forma un sólido de enlace covalente con la misma estructura cristalina que el carbono (la estructura cúbica del diamante explicada en la Sección 3.5). La estructura de la banda de energía del silicio (Figura 15.9) es también muy similar a la del diamante (Figura 15.8). La principal diferencia es que el silicio tiene una menor separación entre bandas ($E_g = 1.107$ eV, comparado con los aproximadamente 6 eV del diamante). El resultado es que, a temperatura ambiente (298 K), la energía térmica hace ascender a un número de electrones pequeño pero significativo desde la banda de valencia a la de conducción. El ascenso de un electrón crea un par de portadores de carga, llamado **par electrón-hueco.** En consecuencia, se produce en tantos electrónicos en la banda de valencia como electrones haya en la banda de conducción. Estos huecos electrónicos son portadores de carga positiva, como se indicó en la Sección 15.1. Con un moderado número de portadores de carga positiva y negativa, el silicio posee un valor de conductividad eléctrica que se sitúa entre el de los metales y el de los aislantes (Tabla 15.1). Este semiconductor se explica con detalle en la Sección 15.5.

EJEMPLO 15.5

¿Cuál es la probabilidad de que un electrón ascienda térmicamente a la banda de conducción en el diamante ($E_g = 5.6$ eV) a temperatura ambiente (25 °C)?

SOLUCIÓN

De la Figura 15.8, se deduce que la parte inferior de la banda de conducción corresponde a

$$E - E_F = \frac{5.6}{2}\text{ eV} = 2.8\text{ eV}.$$

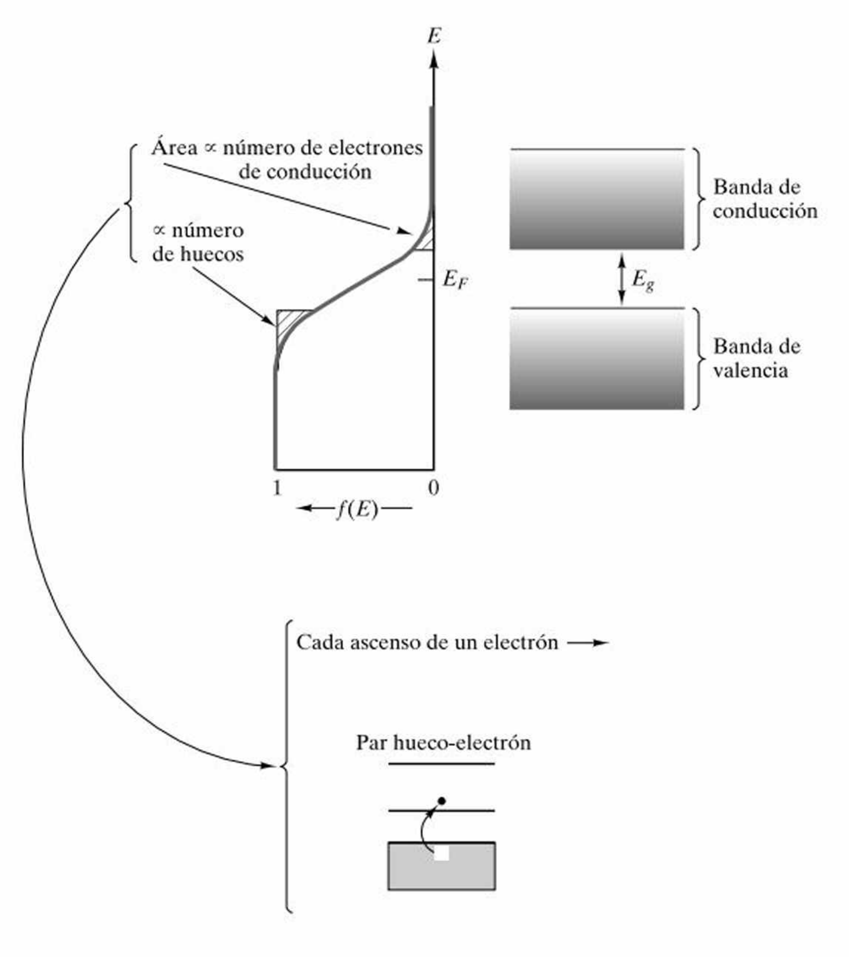


Figura 15.9. Comparación de la función de Fermi, $f(E)$, con la estructura de bandas de energía de un semiconductor. Existe un significativo número de electrones en la banda de conducción debido a la relativamente pequeña separación entre bandas de energía (< 2 eV). Cada ascenso de un electrón crea un par de portadores de carga (un par electrón-hueco).

De la Ecuación 15.7 y sabiendo que $T = 25\,°\text{C} = 298\,\text{K}$,

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} = \frac{1}{e^{(2.8\,\text{eV})/(86.2\times 10^{-6}\,\text{eV K}^{-1})(298\,\text{K})} + 1} = 4.58 \times 10^{-48}.$$

EJEMPLO 15.6

¿Cuál es la probabilidad de que un electrón ascienda térmicamente a la banda de conducción en el silicio ($E_g = 1.107$ eV) a temperatura ambiente (25 °C)?

SOLUCIÓN

Como en el Ejemplo 15.5,

$$E - E_F = \frac{1.107}{2}\ \text{eV} = 0.5535\ \text{eV}$$

y

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} = \frac{1}{e^{(0.5535\,\text{eV})/(86.2\times 10^{-6}\,\text{eV K}^{-1})(298\,\text{K})} + 1} = 4.39 \times 10^{-10}.$$

Aun cuando este número es pequeño, es 38 órdenes de magnitud más grande que el del diamante (Ejemplo 15.5), lo que resulta ser suficiente para crear los portadores de carga (pares electrón-hueco) necesarios para dar al silicio sus propiedades semiconductoras.

PROBLEMA 15.5

¿Cuál es la probabilidad de que un electrón ascienda a la banda de conducción en el diamante a 50 °C? (*Véase* el Ejemplo 15.5.)

PROBLEMA 15.6

¿Cuál es la probabilidad de que un electrón ascienda a la banda de conducción en silicio a 50 °C? (*Véase* el Ejemplo 15.6.)

15.3. CONDUCTORES

Los materiales conductores son aquéllos que tienen altos valores de conductividad. La Tabla 15.1 muestra que la conductividad de los conductores típicos es del orden de $10 \times 10^6\ \Omega^{-1} \cdot \mathrm{m}^{-1}$. Las causas de este elevado valor fueron expuestas en la sección anterior. La expresión general de la conductividad, Ecuación 15.6, puede reescribirse para los materiales conductores como

$$\sigma = n_e q_e \mu_e, \tag{15.8}$$

donde el subíndice e hace referencia a la **conducción eléctrica pura**, y σ es la que resulta exclusivamente del movimiento de electrones. (**La conducción eléctrica** se refiere al valor de σ que puede proceder del movimiento de cualquier tipo de portador.) El modelo de bandas de la sección anterior muestra la importancia de la movilidad del electrón, μ_e, en la conductividad de los conductores metálicos. Esto se pone de manifiesto claramente mediante el efecto de dos variables (temperatura y composición) sobre la conductividad de los metales.

El efecto de la temperatura en la conductividad de los metales está representado en la Figura 15.10. En general, un incremento de la temperatura por encima de la temperatura ambiente produce una disminución de la conductividad. Esta caída de la conductividad es debida, principalmente, a la menor movilidad del electrón, μ_e, a medida que aumenta la temperatura. La disminución de movilidad en el electrón puede ser atribuida a un incremento de la agitación térmica de la estructura cristalina del metal conforme se incrementa la temperatura. Debido a la naturaleza ondulatoria de los electrones, estos «paquetes de ondas» pueden moverse a través de la estructura cristalina de forma más efectiva cuando ésta es casi perfecta. Las irregularidades producidas por las vibraciones térmicas disminuyen la movilidad de los electrones.

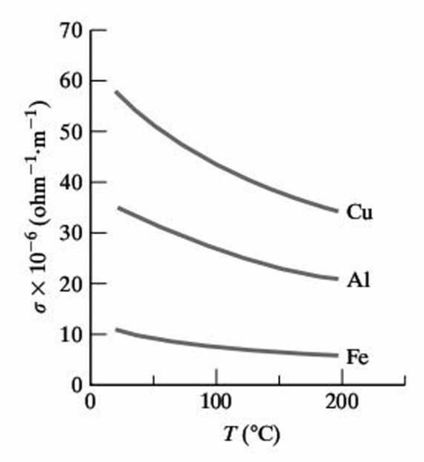


Figura 15.10. Variación de la conductividad eléctrica de algunos metales con la temperatura (De J. K. Stanley, *Electrical and Magnetic Properties of Metals*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1963.)

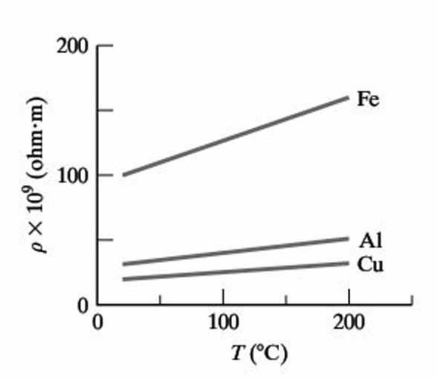


Figura 15.11. Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura para los mismos metales mostrados en la Figura 15.10. La pendiente de las rectas se define como el coeficiente de resistividad, α.

La Ecuación 15.3 pone de manifiesto que la resistividad y la conductividad están inversamente relacionadas. Por tanto, la magnitud de la resistividad en conductores típicos es del orden de $0.1 \times 10^{-6}\ \Omega\cdot$m. De forma similar, la resistividad se incrementa a medida que la temperatura supera la temperatura ambiente. Esta relación $[\rho(T)]$ se utiliza con más frecuencia que $\sigma(T)$ debido a que se ha demostrado experimentalmente que la resistividad aumenta de forma lineal con la temperatura por encima de la temperatura ambiente; esto es,

$$\rho = \rho_{rt}[1 + \alpha(T - T_{rt})], \qquad (15.9)$$

donde ρ_{rt} es el valor de la resistividad a temperatura ambiente; α, el **coeficiente térmico de la resistividad;** T, la temperatura, y T_{rt}, la temperatura ambiente. Los datos de la Figura 15.10 han sido representados en la Figura 15.11 a fin de ilustrar la Ecuación 15.9. La Tabla 15.2 da valores representativos de ρ_{rt} y α para algunos conductores metálicos.

En la Tabla 15.2 se observa que ρ_{rt} es función de la composición cuando se forman soluciones sólidas (por ejemplo, $\rho_{rt,\text{puro Fe}} < \rho_{rt,\text{acero}}$). Cuando se añaden pequeñas cantidades de impurezas a un metal puro, el incremento de ρ es casi lineal con la cantidad de impurezas añadidas (Figura 15.12). Esta relación, similar a la Ecuación 15.9, puede ser expresada de la siguiente forma:

$$\rho = \rho_0(1 + \beta x), \qquad (15.10)$$

donde ρ_0 es la resistividad del metal puro, β es constante para un determinado metal con impurezas (relacionado con la pendiente de una gráfica como la de la Figura 15.12), y x, la cantidad de impurezas añadidas. La Ecuación 15.10 es válida para una temperatura fija. Las variaciones simultáneas de temperatura y composi-

Tabla 15.2. Resistividad y coeficiente de resistividad para algunos conductores metálicos.

Material	Resistividad a 20 °C ρ_{rt} ($\Omega \cdot m$)	Coeficiente de resistividad a 20 °C α (°C^{-1})
Aluminio (recocido)	28.28×10^{-9}	0.0039
Cobre (recocido)	17.24×10^{-9}	0.00393
Oro	24.4×10^{-9}	0.0034
Hierro (99.99 + %)	97.1×10^{-9}	0.00651
Plomo (99.73 + %)	206.48×10^{-9}	0.00336
Magnesio (99.80%)	44.6×10^{-9}	0.01784
Mercurio	958×10^{-9}	0.00089
Níquel (99.95% + Co)	68.4×10^{-9}	0.0069
Nicron (66% Ni + Cr y Fe)	1.000×10^{-9}	0.0004
Platino (99.99%)	106×10^{-9}	0.003923
Plata (99.78%)	15.9×10^{-9}	0.0041
Acero (cable)	$107 - 175 \times 10^{-9}$	0.006 − 0.0036
Wolframio	55.1×10^{-9}	0.0045
Cinc	59.16×10^{-9}	0.00419

Fuente: Datos de J. K. Stanley, *Electrical and Magnetic Properties of Metals*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1963.

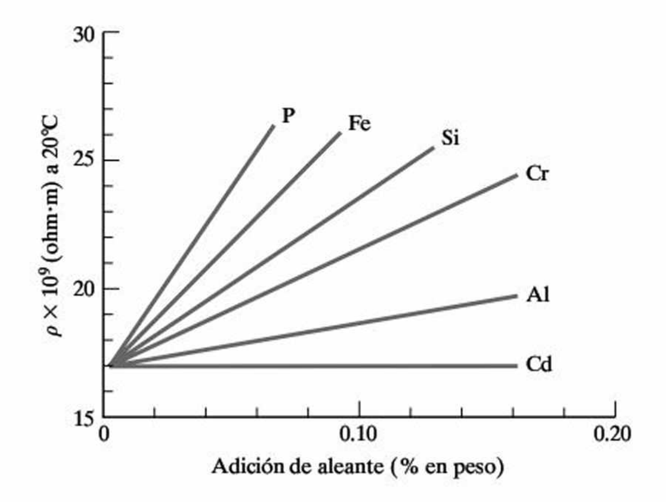


Figura 15.12. Variación de la resistividad eléctrica con la composición en varias aleaciones de cobre con pequeños niveles de adición de elemento aleante. Todos los datos han sido tomados a la misma temperatura (20 °C). (De J. K. Stanley, *Electrical and Magnetic Properties of Metals*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1963.)

ción comprenderían tanto los efectos de α (de la Ecuación 15.9) como los de β (de la Ecuación 15.10). Es necesario recordar que la Ecuación 15.10 es aplicable sólo para pequeñas cantidades de x. Para grandes cantidades de x, ρ se vuelve una función no lineal de x. Un buen ejemplo se muestra en la Figura 15.13 para una aleación oro-cobre. Al igual que en la Figura 15.12, estos datos se obtuvieron a una temperatura fija. Es importante observar en la Figura 15.13 que, como en la Figura 15.12, los metales puros (ya sea oro o cobre) tienen menos resistividad que sus

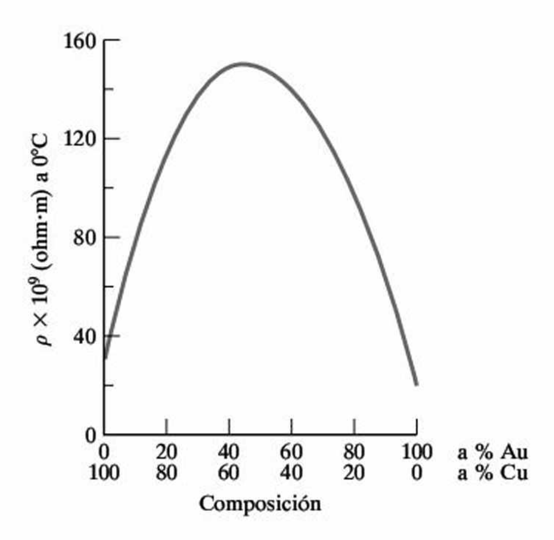


Figura 15.13. Variación de la resistividad eléctrica de una aleación oro-cobre con grandes variaciones de composición. La resistividad aumenta con la adición de aleante respecto a los dos metales en estado puro. Como resultado, la máxima resistividad tiene lugar a una composición intermedia (~45 por ciento de oro y un 55 por ciento de cobre). Como en la Figura 15.12, todos los datos han sido tomados a la misma temperatura (0 °C). (De J. K. Stanley, *Electrical and Magnetic Properties of Metals*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1963.)

aleaciones. Por ejemplo, la resistividad del oro puro es menor que la del oro con un 10 por ciento de cobre. De igual manera, la resistividad del cobre puro es menor que la del cobre con un 10 por ciento de oro. El resultado de esta tendencia es que la resistividad máxima para la aleación oro-cobre se presenta en alguna composición intermedia (aproximadamente un 45 por ciento de oro y un 55 por ciento de cobre). La razón por la cual la resistividad aumenta con la adición de impurezas está íntimamente relacionada con la razón por la que la temperatura incrementa la resistividad. Los átomos de impurezas disminuyen el grado de perfección cristalina del metal puro.

Un concepto útil que se puede encontrar al visualizar el efecto de la imperfección cristalina en la conducción eléctrica es el **recorrido libre medio** de un electrón. Como se apuntó anteriormente en la exposición de los efectos de la temperatura, el movimiento ondulatorio de un electrón a través de la estructura atómica es obstaculizado por las irregularidades estructurales. La distancia media a la que un electrón se puede desplazar sin obstáculos se denomina recorrido libre medio. Las irregularidades estructurales reducen el recorrido libre medio, y a su vez la velocidad de deriva, la movilidad y finalmente la conductividad (*véanse* las Ecuaciones 15.5 y 15.8). La naturaleza de estas imperfecciones será estudiada con detalle en la Sección 4.1. Por ahora, sólo es necesario saber que cualquier reducción de la regularidad de la estructura atómica del metal impide el movimiento de la onda del electrón. Por esta razón, se ha visto que muchas de las imperfecciones expuestas en el Capítulo 4 (por ejemplo, defectos puntuales y dislocaciones) causan un incremento de la resistividad en los conductores metálicos.

TERMOPARES

Una importante aplicación de los materiales conductores es la medida de la temperatura. En la Figura 15.14 se muestra un sencillo circuito, conocido como **termopar**, consistente en dos hilos de metal, para realizar la medida. La efectividad del

termopar puede ser atribuida en última instancia a la sensibilidad a la temperatura de la función de Fermi (Figura 15.7). En un metal determinado (A en la Figura 15.14) conectado entre dos temperaturas diferentes, T_1 (caliente) y T_2 (fría), se excitan más electrones en el extremo caliente que en el frío. Esto provoca la aparición de una fuerza que impulsa a los electrones desde el extremo caliente al frío. El extremo frío queda entonces cargado negativamente y el caliente positivamente con un voltaje, V_A, entre los extremos del hilo. Una importante característica de este fenómeno es que V_A depende únicamente de la diferencia de temperaturas entre los extremos del hilo, $T_1 - T_2$, y no de la distribución de temperaturas a lo largo del hilo. Sin embargo, para realizar la medida del voltaje se requiere un segundo hilo (metal B en la Figura 15.14), en el que se encuentra un voltímetro. Si el metal B es del mismo material que el metal A, habrá también una diferencia de potencial V_A inducida en el metal B y el voltímetro medirá un voltaje neto de 0 V ($V_{12} = V_A - V_A = 0$ V). No obstante, si se usan metales distintos, éstos provocarán diferentes caídas de potencial entre los extremos de los hilos. En general, para un metal B diferente del metal A, el voltímetro de la Figura 15.14 marcará un voltaje neto, $V_{12} = V_A - V_B$. El valor de V_{12} aumentará a medida que se incremente la diferencia de temperatura entre los extremos. El voltaje inducido es denominado **potencial de Seebeck**[7] y el fenómeno completo, que se ilustra en la Figura 15.14, se denomina **efecto Seebeck**. La utilidad del sencillo circuito descrito es evidente. Escogiendo una temperatura de referencia para T_2 (normalmente una temperatura ambiente fija o una mezcla de hielo y agua a 0 °C), el voltaje medido V_{12} es un función casi lineal de T_1. La dependencia exacta de V_{12} con la temperatura se encuentra tabulada para muchos de los termopares habituales, como los representados en la Tabla 15.3. La Figura 15.15 muestra una representación de V_{12} respecto a la temperatura para los termopares de uso común.

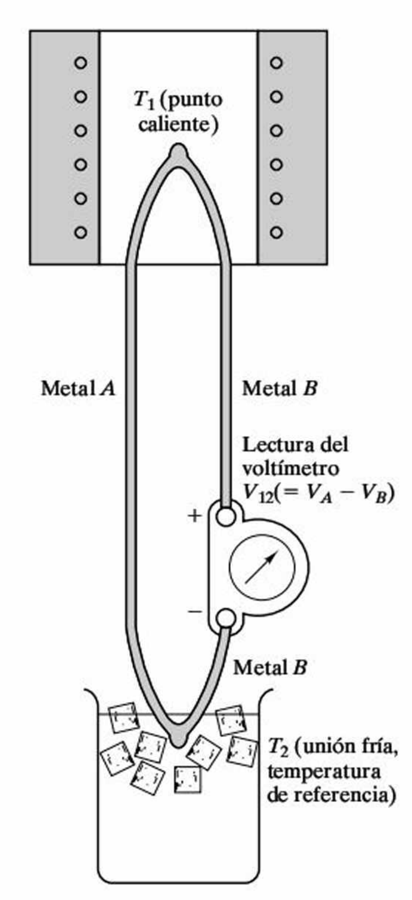


Figura 15.14. Representación esquemática de un termopar. El voltaje medido, V_{12}, es función de la diferencia de temperaturas, $T_1 - T_2$. Este fenómeno se denomina «efecto Seebeck».

En el Capítulo 17 se encontrarán numerosos ejemplos de semiconductores que compiten con los materiales electrónicos habituales. En el campo de la medida de temperaturas, los semiconductores tienen normalmente un efecto Seebeck mucho más pronunciado que los metales. Esto se debe a la naturaleza exponencial (Arrhenius) de la conductividad en función de la temperatura en los materiales semiconductores (será explicado en el Capítulo 12). Como resultado, la medida de temperatura mediante materiales semiconductores (*termistores*) permite medir cambios de temperatura extremadamente pequeños (10^{-6} °C). Sin embargo, debido al limitado intervalo de temperaturas en que pueden trabajar estos sistemas, los termistores no han desplazado a los termopares tradicionales en la medida habitual de temperatura.

[7] Thomas Johann Seebeck (1770-1831), físico ruso-germano. En 1821 observó el conocido efecto que aún lleva su nombre. Tuvo menos éxito en el tratamiento de ciertos problemas muy relacionados con la termoelectricidad (conversión entre calor y electricidad), siendo otros los nombres que se asociaron a estos fenómenos (el efecto Peltier y el efecto Thomson).

Tabla 15.3. Sistemas de termopares de uso común.

Tipo	Nombre común	Elemento positivo[a]	Elemento negativo[a]	Ambiente de funcionamiento recomendado	Máxima temperatura de servicio (°C)
B	Platino-rodio/platino-rodio	70 Pt-30 Rh	94 Pt-6 Rh	Oxidante Vacío Inerte	1700
E	Cromo/constantan	90 Ni-9 Cr	44 Ni-55 Cu	Oxidante	870
J	Hierro/constantan	Fe	44 Ni-55 Cu	Oxidante Reducción	760
K	Cromo/alumel	90 Ni-9 Cr	94 Ni-Al, Mn, Fe, Si, Co	Oxidante	1260
R	Platino/platino-rodio	87 Pt-13 Rh	Pt	Oxidante Inerte	1480
S	Platino/platino-rodio	90 Pt-10 Rh	Pt	Oxidante Inerte	1480
T	Cobre/constantan	Cu	44 Ni-55 Cu	Oxidante Reducción	370

Fuente: Datos de *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 3, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1980.
[a] Composición de las aleaciones, porcentaje en peso.

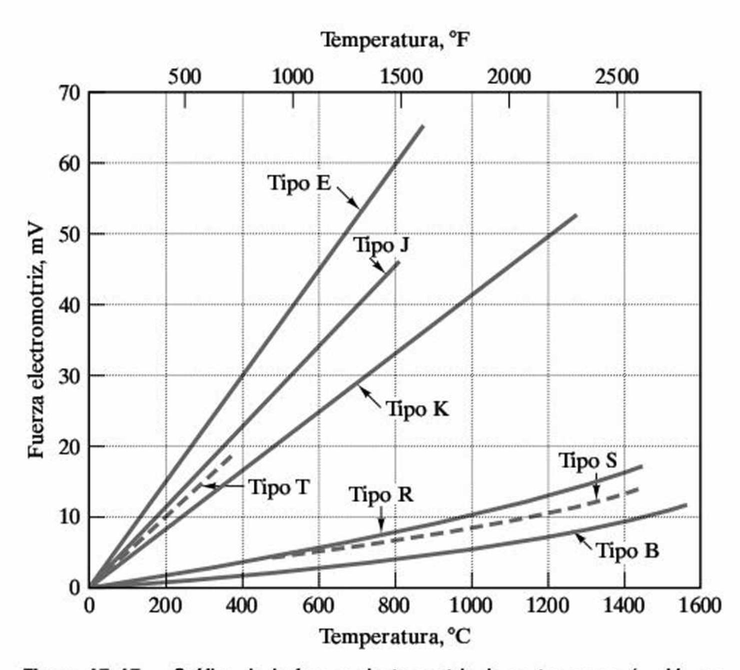


Figura 15.15. Gráfico de la fuerza electromotriz de un termopar ($= V_{12}$ en la Figura 15.14) en función de la temperatura para algunos de los termopares de uso común de la Tabla 15.3 (De *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 3, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1980.)

SUPERCONDUCTORES

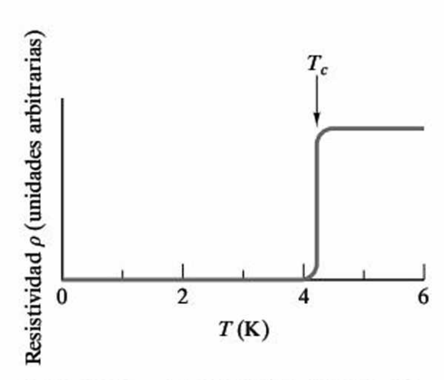


Figura 15.16. La resistividad del mercurio desciende repentinamente a 0 a una temperatura crítica $T_c(= 4.12$ K). Por debajo de T_c el mercurio es superconductor.

La Figura 15.10 muestra cómo la conductividad de los metales decae a medida que la temperatura decrece. Esta tendencia continúa hasta que la temperatura desciende bastante por debajo de la temperatura ambiente. Aun a temperaturas extremadamente bajas (de unos pocos grados Kelvin), los metales típicos presentan una conductividad finita (la resistividad no es nula). Existen unos pocos materiales que constituyen una excepción. En la Figura 15.16 se muestra este caso. Al llegar a una determinada temperatura crítica (T_c), la resistividad del mercurio se reduce bruscamente a cero (se convierte en **superconductor**). Históricamente, el mercurio fue el primer material que se supo que poseía esta propiedad. En 1911, H. Kamerlingh Onnes mostró por primera vez los resultados de la Figura 15.16 como un subproducto de sus investigaciones sobre la licuación y solidificación del helio. A partir de entonces se han encontrado otros muchos materiales (el niobio, vanadio, plomo, y sus aleaciones son buenos ejemplos). Varios hechos empíricos sobre la conductividad fueron conocidos a partir de los primeros estudios. El efecto es reversible. En general este efecto representa los metales que son relativamente malos conductores a temperatura ambiente. La caída de la resistividad a T_c es muy pronunciada en los metales puros, pero en un intervalo de 1 o 2 K en las aleaciones. En un superconductor dado, la temperatura de transición se reduce si se incrementa la intensidad de corriente o del campo magnético. Hasta mediados de los años 80, el centro de atención ha estado en metales y aleaciones (sobre todo de Nb), y T_c se encontraba por debajo de 25 K. De hecho el desarrollo de materiales con una T_c más alta ha seguido una línea casi recta en una escala de tiempo desde los 4.12 K en 1915 (para el Hg) hasta los 23.3 K en 1975 (para el Nb_3Ge). Como se muestra en la Figura 15.17, en 1986 tiene lugar un avance sorprendente con el descubrimiento de una cerámica que exhibía superconductividad a 35 K $(La, Ba)_2CuO_4$. En 1987 se observó que el $YBa_2Cu_3O_7$ tenía una T_c de 95 K. Esto constituyó un punto crucial ya que el material es superconductor por encima de la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), un nivel criogénico relativamente económico. En 1988 una cerámica de Tl—Ba—Ca—Cu—O mostró esta propiedad a una temperatura T_c de 127 K. A pesar de la intensa investigación, que involucró el estudio de una gran variedad de compuestos cerámicos, el récord de los 127 K no fue superado durante cinco años, cuando, en 1993, la sustitución del Hg por Tl llevó a una T_c de 133 K. Las recientes investigaciones indican que, bajo presiones extremadamente altas (por ejemplo, 235 000 atm), la T_c de este material puede aumentar hasta 150 K. La dificultad para conseguir esta presión y la toxicidad del Tl y el Hg han contribuido a que el $YBa_2Cu_3O_7$ continúe siendo el material más ampliamente estudiado entre aquellos con alta T_c. Numerosos trabajos continúan centrándose en tratar de incrementar la T_c, con la esperanza de que tenga lugar algún descubrimiento que pueda acelerar la proximidad de la meta final: conseguir un material superconductor a temperatura ambiente.

En la Figura 15.18 se representa la resistividad de la cerámica superconductora $YBa_2Cu_3O_7$. Se observa que la caída de resistividad se produce en un mayor inter-

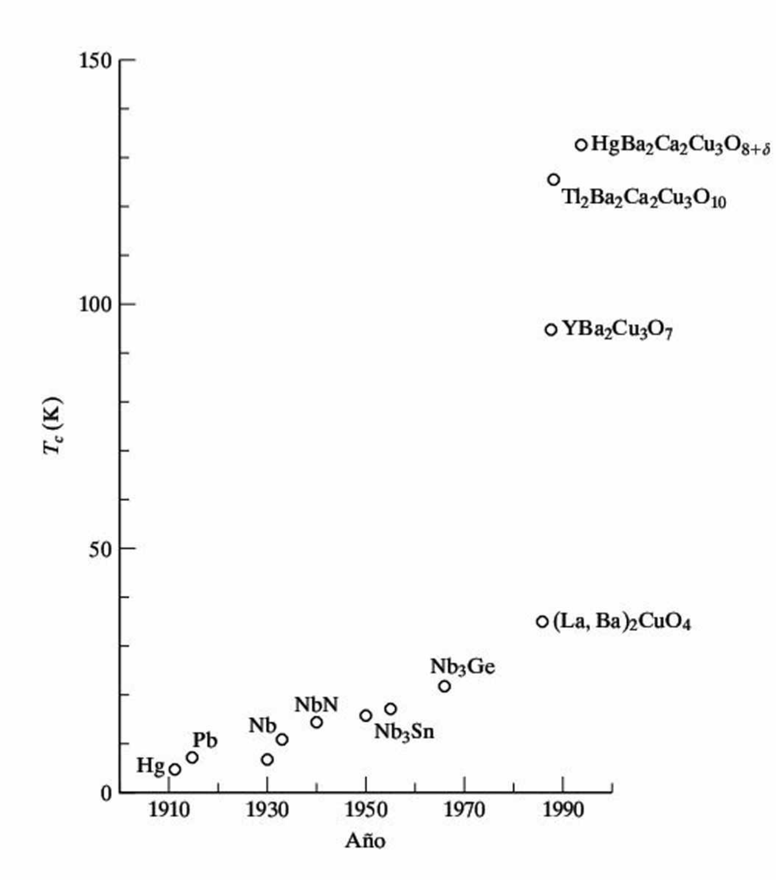


Figura 15.17. La tasa de incremento de T_c permaneció constante con el tiempo hasta el descubrimiento de los óxidos cerámicos superconductores en 1986.

valo de temperatura (aproximadamente 5 K) que en los superconductores metálicos, y con una mayor T_c. Asimismo, al igual que los peores conductores metálicos exhibían el fenómeno de la superconductividad, lo mismo ocurre con los óxidos cerámicos conductores, capaces de presentar este fenómeno incluso a mayores temperaturas.

La celda unidad del $YBa_2Cu_3O_7$ se muestra en la Figura 15.19. A este material se lo suele denominar **superconductor 1-2-3**, debido a los subíndices de los tres iones metálicos. A pesar de que la estructura de este superconductor parece relativamente compleja, está muy cercanamente relacionada con la estructura de la perovskita de la Figura 3.14. En la perovskita simple hay una proporción de dos iones metálicos por cada tres iones de oxígeno. El superconductor 1-2-3 tiene seis iones metálicos y sólo siete de oxígeno. La falta de dos iones de oxígeno se compensa mediante una ligera distorsión de la estructura de la perovskita. De hecho, se podría pensar que la celda unidad de la Figura 15.19 es equivalente a tres celdas unitarias distorsionadas de perovskita, con un ion de Ba^{2+} en el centro de las celdas superior e inferior y uno de Y^{3+} en la celda central. Las fronteras entre estas celdas similares a la perovskita son capas distorsionadas de iones de cobre y oxígeno. Un detallado análisis del equilibrio de cargas entre cationes y aniones de la celda unidad de la Figura 15.19 indica que, para conservar la neutralidad de cargas, uno de los tres iones de cobre debe tener una valencia de 3+, mientras que los otros dos mantendrían el valor usual de 2+. Debe observarse, además, que

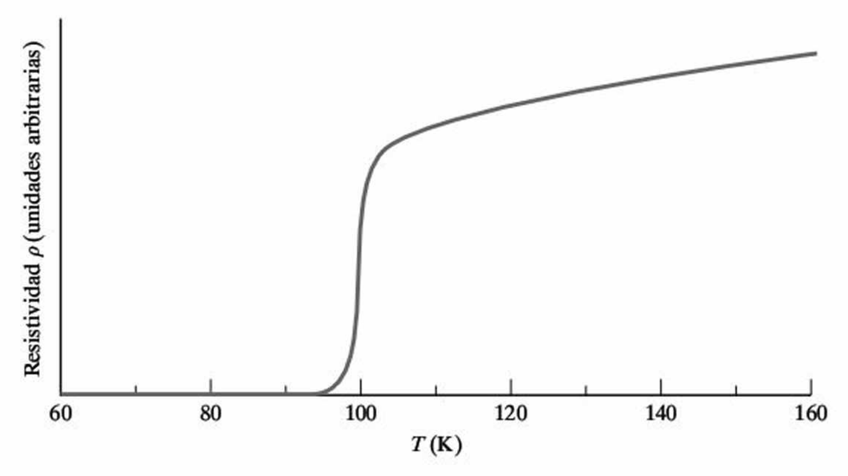


Figura 15.18. Resistividad del $YBa_2Cu_3O_7$ en función de la temperatura, mostrando una $T_c \approx 95$ K.

la celda unidad es ortorrómbica. Un material químicamente equivalente, pero con una celda unidad tetragonal, no es superconductor. Aunque la estructura de la Figura 15.19 es una de las más complejas de las consideradas en este texto, sigue estando ligeramente idealizada. El superconductor 1-2-3, de hecho, tiene una ligera desviación estequiométrica, $Yba_2Cu_3O_{7-x}$, con un valor de $x \approx 0.1$.

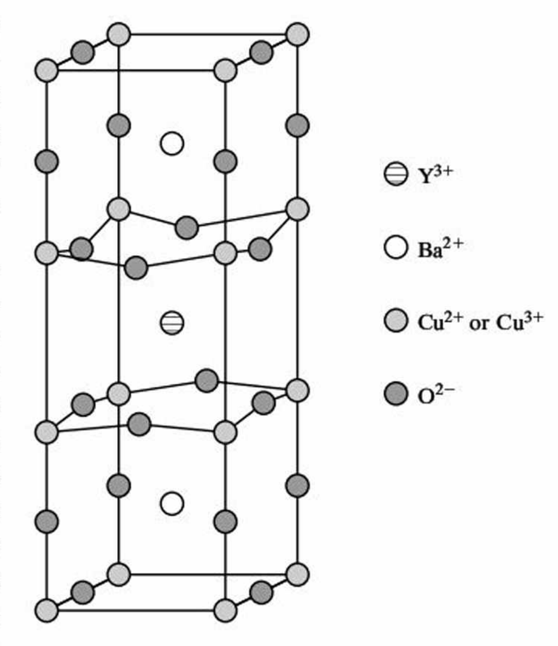


Figura 15.19. Celda unidad del $YBa_2Cu_3O_7$. Es aproximadamente equivalente a tres celdas unidad de perovskita del tipo de la mostrada en la Figura 3.14.

En décadas recientes, se han hecho importantes progresos en la modelización teórica de la superconductividad. Paradójicamente, las vibraciones reticulares, que son la fuente de la resistividad en los conductores normales, son la base de la superconductividad en los metales. A temperaturas lo suficientemente bajas, tiene lugar un efecto de reordenación de los electrones y los átomos de la red. El efecto de esta reordenación es una sincronización entre las vibraciones de los átomos y el movimiento ondulatorio de los electrones conductores (asociados en pares de espines opuestos). Este movimiento sincronizado tiene como consecuencia una pérdida absoluta de resistividad. La delicada naturaleza del ordenamiento de la red y el electrón explica los valores tradicionalmente bajos de T_c en los metales. Aunque la superconductividad en los superconductores con T_c altas también involucra pares de electrones, la naturaleza del mecanismo de la conducción no ha sido comprendida por completo. Concretamente, los pares de electrones no parecen resultar del mismo tipo de sincronización que las vibraciones reticulares. Lo que es evidente es que los planos de cobre-oxígeno en la Figura 15.19 son caminos para la superconducción. En el superconductor 1-2-3, esa corriente es transportada por huecos electrónicos. Se han desarrollado otros óxidos cerámicos en los que la corriente es transportada por los electrones, no por los huecos.

Sea la corriente transportada por electrones o por huecos, la promesa que produjo el incremento de T_c ha encontrado un obstáculo en otro parámetro importante de los materiales, la **intensidad crítica**, definida como el flujo de corriente para el cual el material deja de ser superconductor. Los superconductores metálicos utilizados en aplicaciones tales como los imanes de grandes aceleradores de partículas, tienen intensidades críticas del orden de 10^{10} A/m^2. Estos valores se han logrado en películas delgadas de superconductores cerámicos, pero las muestras de gran volumen tienen aproximadamente una centésima de ese valor. Por desgracia, la limitación en la densidad de corriente se vuelve más crítica a medida que se incrementan los valores de T_c. Este hecho se debe a la penetración del campo magnético que rodea el material, creando una resistencia efectiva por la interacción entre la corriente y las líneas móviles de flujo magnético. Este problema no existe en superconductores metálicos porque las líneas de flujo magnético no tienen movilidad a tan bajas temperaturas. Por encima del importante valor de temperatura de los 77 K, este efecto se vuelve significativo y se incrementa de manera importante a medida que aumenta la temperatura. El resultado parece ser poco ventajoso para los valores de T_c mayores que el encontrado en el superconductor 1-2-3 y, aun así, la inmovilización de las líneas de flujo magnético puede requerir la utilización de finas láminas o alguna forma especial de control microestructural.

Si la limitación de la intensidad crítica puede considerarse un reto en la Ciencia de materiales, existe un desafío en la necesidad de fabricar esos frágiles y relativamente complejos compuestos cerámicos en forma de productos utilizables. Los temas que surgieron en la Sección 6.1 al exponer la naturaleza de los cerámicos como materiales estructurales desempeñan aquí también un papel importante. Como ocurría con la limitación en la densidad de corriente, los desafíos en la fabricación de materiales sugieren que el área más probable para la comercialización de superconductores de alta T_c será en aplicaciones con dispositivos de película delgada y la fabricación de hilos de pequeño diámetro para su aplicación en cables y solenoides. La producción de cables conlleva generalmente la adición de metal de plata a las partículas del superconductor 1-2-3. El compuesto resultante tiene propiedades mecánicas adecuadas sin un sacrificio significativo de las propiedades superconductoras.

Existe un gran interés para desarrollar los superconductores para la transmisión de energía. Sustituir las líneas de cobre refrigeradas por aceite por líneas de superconductor refrigeradas por nitrógeno líquido podía aumentar la capacidad eléctrica de la transmisión hasta cinco veces, con las ventajas obvias para la economía y el ambiente con este fin se están produciendo. Cintas superconductoras prototipo de hasta 100 m de longitud.

Mientras, uno de los usos más prometedores de superconductores es el uso de películas finas para filtros en las estaciones emisoras de telefonía móvil. En comparación con la tecnología convencional del metal cobre, los filtros del superconductor pueden aumentar el alcance, reducir la interferencia entre canales y disminuir el número de llamadas perdidas. Otros usos de los superconductores, metálicos y cerámicos, se asocian a su comportamiento magnético y serán explicados más adelante en las Secciones 18.4 y 18.5.

De una u otra forma los superconductores de alta T_c provocarán una revolución tecnológica en el ámbito de los semiconductores, y el avance experimentado con el desarrollo de la nueva familia de materiales con alta T_c a finales de los 80 continúa siendo uno de los mayores éxitos en la ciencia e ingeniería de los materiales desde el desarrollo del transistor.

EJEMPLO 15.7

Calcúlese la conductividad del oro a 200 °C.

SOLUCIÓN

Partiendo de la Ecuación 15.9 y la Tabla 15.2,

$$\rho = \rho_{rt}[1 + \alpha(T - T_{rt})] = (24.4 \times 10^{-9}\ \Omega \cdot \mathrm{m})[1 + 0.0034\ {}^{\circ}\mathrm{C}^{-1}(200 - 20)^{\circ}\mathrm{C}]$$
$$= 39.3 \times 10^{-9}\ \Omega \cdot \mathrm{m}.$$

Según la Ecuación 15.3,

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{39.3 \times 10^{-9}\ \Omega \cdot \mathrm{m}} = 25.4 \times 10^{6}\ \Omega^{-1} \cdot \mathrm{m}^{-1}.$$

EJEMPLO 15.8

Estímese la resistividad de una aleación de cobre con un 0.1 por ciento en peso de silicio a 100 °C.

SOLUCIÓN

Suponiendo que los efectos de la temperatura y la composición son independientes, y que el coeficiente térmico de la resistividad del cobre puro es una buena aproximación para el cobre con un 0.1 por ciento en peso de silicio, se puede escribir

$$\rho_{100\,^{\circ}\mathrm{C},\,\mathrm{Cu-0.1\,Si}} = \rho_{20\,^{\circ}\mathrm{C},\,\mathrm{Cu-0.1\,Si}}[1 + \alpha(T - T_{rt})].$$

Según la Figura 15.12,

$$\rho_{20\,^{\circ}\mathrm{C},\,\mathrm{Cu-0.1\,Si}} \simeq 23.6 \times 10^{-9}\ \Omega \cdot \mathrm{m}.$$

Entonces

$$\rho_{100\,^{\circ}\mathrm{C},\,\mathrm{Cu-0.1\,Si}} = (23.6 \times 10^{-9}\ \Omega \cdot \mathrm{m})[1 + 0.00393\ {}^{\circ}\mathrm{C}^{-1}(100 - 20)^{\circ}\mathrm{C}]$$
$$= 31.0 \times 10^{-9}\ \Omega \cdot \mathrm{m}.$$

Nota. La suposición de que el coeficiente térmico de la resistividad de la aleación es el mismo que en el metal puro es válida en general sólo para la adición de pequeñas cantidades de elemento aleante.

EJEMPLO 15.9

Un termopar cromo/constantan es utilizado para medir la temperatura de un horno de tratamiento térmico. El voltaje, con una mezcla de hielo y agua como referencia, es de 60 mV.

(a) ¿Cuál es la temperatura del horno?

(b) ¿Cuál sería el voltaje de un termopar de cromo/aluminio, con la misma referencia de hielo y agua?

SOLUCIÓN

(a) La Tabla 15.3 muestra que el termopar de cromo/constantan es del «tipo E». De la Figura 15.15 se deduce que el termopar de tipo E tiene una salida de 60 mV a 800 °C.

(b) La Tabla 15.3 muestra que el termopar de cromo/aluminio es del «tipo K». De la Figura 15.15 se deduce que el termopar de tipo K a 800 °C tiene una salida de 33 mV.

EJEMPLO 15.10

Se tiene una fina lámina de material superconductor $YBa_2Cu_3O_7$ de 1 μm de espesor, 1 mm de ancho y 10 mm de longitud. A 77 K se pierde la superconductividad cuando la corriente a lo largo de la lámina alcanza un valor de 17 A. ¿Cuál es la densidad crítica de corriente de esta lámina?

SOLUCIÓN

La corriente por unidad de área transversal es

$$\text{densidad crítica de corriente} = \frac{17\ \text{A}}{(1 \times 10^{-6}\ \text{m})(1 \times 10^{-3}\ \text{m})} = 1.7 \times 10^{10}\ \text{A/m}^2.$$

PROBLEMA 15.7

Calcúlese la conductividad a 200 °C de **(a)** cobre con un recocido normal y **(b)** tungsteno. (*Véase* el Ejemplo 15.7.)

PROBLEMA 15.8

Estímese la resistividad de una aleación de cobre con un 0.06 por ciento en peso de fósforo a 200 °C. (*Véase* el Ejemplo 15.8.)

PROBLEMA 15.9

En el Ejemplo 15.9, se determinó el voltaje de un termopar de tipo K a 800 °C. ¿Cuál será la salida de un termopar Pt/90 P-10 Rh?

PROBLEMA 15.10

Cuando el superconductor 1-2-3 del Ejemplo 15.10 se fabrica en un bloque de 5 mm × 5 mm × 20 mm, la corriente, a lo largo de la mayor dimensión, a la que se pierde la superconductividad, es de 3.25×10^3 A. ¿Cuál es la intensidad crítica para esta configuración?

15.4. AISLANTES

Los aislantes son materiales con baja conductividad. La Tabla 15.1 muestra valores de conductividad en aislantes típicos desde aproximadamente 10^{-10} hasta $10^{-16}\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$. Esta reducción de la conductividad de aproximadamente 20 órdenes de magnitud (en comparación con los metales típicos) es el resultado de una separación entre bandas mayor que 2 eV (en los metales esta separación es nula). Es importante hacer notar que los materiales de baja conductividad son parte importante de la industria electrónica. Por ejemplo, aproximadamente el 80 por ciento del mercado de cerámicos industriales mundial pertenece a esta categoría, representando los cerámicos estructurales introducidos en el Capítulo 8 el 20 por ciento restante. Como se verá en la Sección 18.5, el uso industrial predominante de los cerámicos electrónicos está basado en su comportamiento magnético.

No es tarea fácil reescribir la Ecuación 15.6 para conseguir una expresión para los aislantes comparable a la Ecuación 15.8 para los metales. Claramente, la densidad de portadores de carga, n_e, es extremadamente pequeña debido a la gran separación entre bandas. En muchos casos, el pequeño grado de conductividad de los aislantes no es producido por los electrones que han superado la separación gracias a la excitación térmica, sino que se debe a los electrones asociados con las impurezas del material. Puede también deberse al movimiento de iones (por ejemplo, Na^+ en el NaCl). Por tanto, la forma particular de la Ecuación 15.6 depende de los portadores de carga involucrados.

La Figura 15.20 muestra la distribución de cargas en una típica aplicación de los aislantes, o **dieléctricos**, un **condensador** de placas paralelas. A escala atómica, la distribución de carga se debe a la alineación de los dipolos eléctricos en el interior del dieléctrico. Este concepto será explicado en detalle más adelante, junto con los materiales ferroeléctricos y piezoeléctricos. Aparece una **densidad de carga**, D (en unidades de C/m^2), que es directamente proporcional al campo eléctrico aplicado, E (en V/m),

$$D = \varepsilon E, \tag{15.11}$$

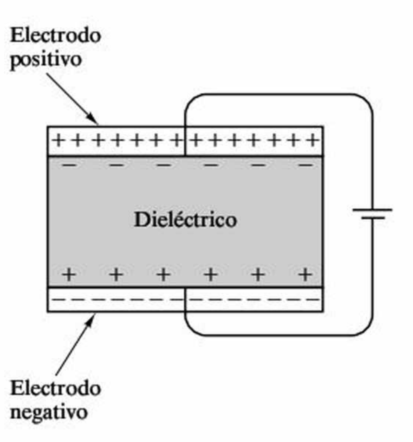


Figura 15.20. Un condensador de placas paralelas está formado por un aislante, o dieléctrico, entre dos electrodos metálicos. La densidad de carga creada en la superficie del condensador está relacionada con la constante dieléctrica del material, tal y como indica la Ecuación 15.13.

donde la constante de proporcionalidad, ε, se denomina **permitividad eléctrica** del dieléctrico y tiene unidades de $C/(V \cdot m)$. En caso de existir vacío entre las placas de la Figura 15.20, la densidad de carga es

$$D = \varepsilon_0 E, \qquad \textbf{(15.12)}$$

donde ε_0 es la permitividad eléctrica del vacío, con un valor de 8.854×10^{-12} C/(V·m). Para un dieléctrico cualquiera la Ecuación 15.11 puede volver a escribirse en la forma

$$D = \varepsilon_0 \kappa E, \qquad \textbf{(15.13)}$$

donde κ es una constante adimensional del material denominada permitividad relativa, constante dieléctrica relativa, o, más frecuentemente, **constante dieléctrica**. Representa el factor por el que se ve multiplicada la capacidad del sistema de la Figura 15.20 cuando se introduce un dieléctrico entre las placas. En un dieléctrico determinado, existe un gradiente de voltaje límite, que se denomina **resistencia dieléctrica**, en el cual aparece un apreciable flujo de corriente (ruptura), y el dieléctrico falla. La Tabla 15.4 proporciona valores representativos de la constante dieléctrica y la resistencia dieléctrica para varios aislantes.

Tabla 15.4. Constante y resistencia dieléctrica de algunos aislantes.

Material	Constante dieléctrica[a], k	Resistencia dieléctrica (kV/mm)
Al_2O_3 (99.9%)	10.1	9.1[b]
Al_2O_3 (99.5%)	9.8	9.5[b]
BeO (99.5%)	6.7	10.2[b]
Cordierita	4.1-5.3	2.4-7.9[b]
Nylon 66-reforzado con un 33 por ciento de fibra de vidrio (seco)	3.7	20.5
Nylon 66-reforzado con un 33 por ciento de fibra de vidrio (humedad relativa del 50 por ciento)	7.8	17.3
Acetal (humedad relativa del 50 por ciento)	3.7	19.7
Poliéster	3.6	21.7

Fuente: Datos de *Ceramic Source '86*, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1985, y *Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics*.

[a] A 10^3 Hz.

[b] Valores promedio cuadrático a 60 Hz.

FERROELÉCTRICOS

Se centra ahora la atención en los materiales aislantes que poseen una característica eléctrica útil y única. Para ello se hará uso de un material cerámico representativo, el titanato de bario ($BaTiO_3$). La estructura cristalina es del tipo de la perovskita, representada en la Figura 3.14 (para el $CaTiO_3$). En el $BaTiO_3$, la estructura cúbica representada en la Figura 3.14 se presenta cuando se encuentra por encima de los 120 °C. Enfriando por debajo de los 120 °C, el $BaTiO_3$ sufre una transformación, pasando a una estructura tetragonal (Figura 15.21). La temperatura de transformación (120 °C) se denomina temperatura crítica, T_c, de manera similar a la denominación utilizada en la superconductividad. Se dice que el $BaTiO_3$ es **ferroeléctrico** por debajo de T_c. Esto es, puede sufrir una polarización espontánea. Para entender lo que esto significa, se hace notar que la estructura tetragonal del $BaTiO_3$ a temperatura ambiente (Figura 15.21b) es asimétrica. Como resultado, el centro de las cargas positivas de la distribución de cationes del interior de la celda está separado del centro de cargas negativas de la distribución de aniones. Esto es equivalente a un dipolo eléctrico permanente en la celda unidad del $BaTiO_3$ (Figura 15.22). La Figura 15.23 muestra que, en contraste con un material con estructura cúbica, la estructura del dipolo de la celda unidad tetragonal permite una alta polarización del material como respuesta a la aplicación de un campo eléctrico. Esto se presenta como un efecto microestructural, así como cristalográfico.

Los materiales ferroeléctricos pueden tener polarización nula bajo un campo eléctrico aplicado nulo debido a la orientación aleatoria de los **dominios** de escala microscópica, regiones donde los ejes *c* de las celdas unitarias adyacentes tienen direcciones comunes. Bajo la aplicación de un campo eléctrico las orientaciones de los dipolos de la celda unidad que son aproximadamente paralelas al campo eléctrico aplicado se ven favorecidas. En este caso, los dominios con tales orientaciones «crecen» a expensas del resto, los de orientación menos favorecida. El mecanismo del movimiento de las fronteras de los dominios es simplemente un pequeño desplazamiento de los iones en el interior de la celda unidad, que da como

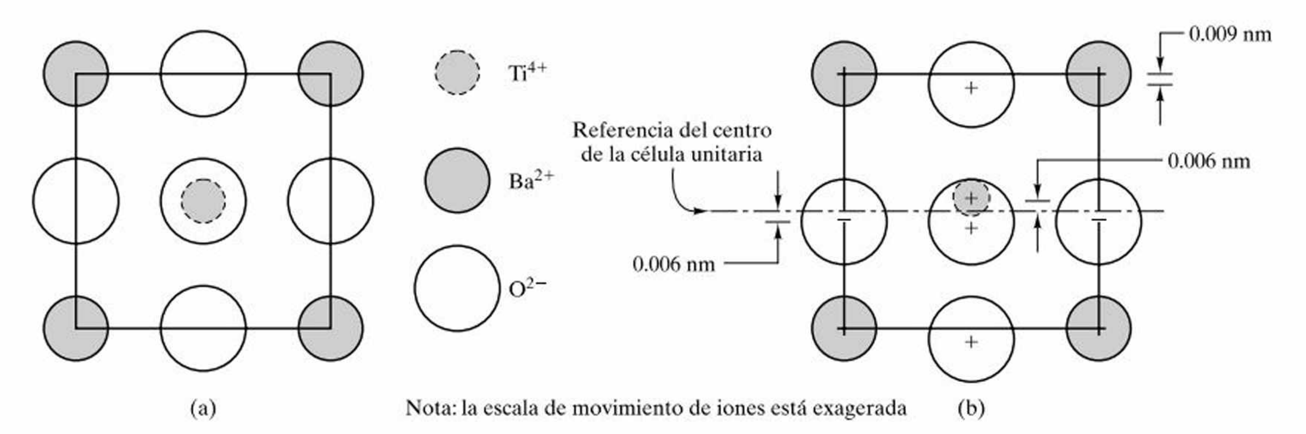


Figura 15.21. (a) Vista frontal de la estructura cúbica del $BaTiO_3$, comparable con la de la Figura 3.14. (b) Por debajo de 120 °C tiene lugar una modificación de la estructura tetragonal. El resultado neto es un desplazamiento de los cationes hacia arriba y de los aniones hacia abajo.

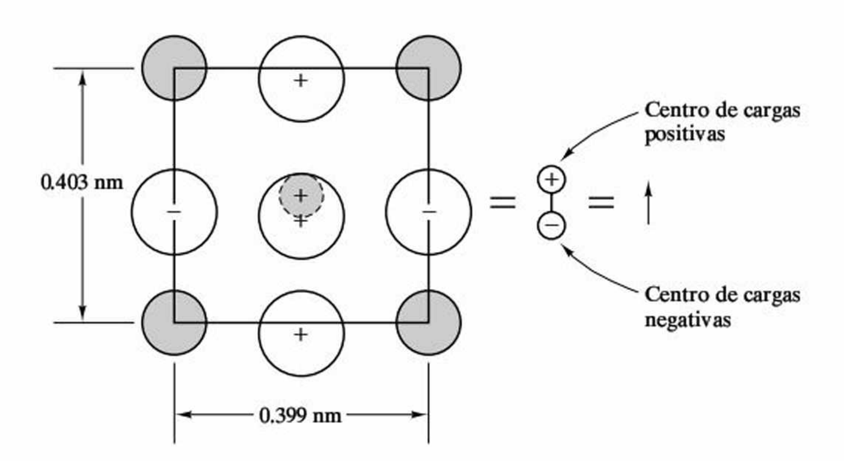


Figura 15.22. La celda unidad tetragonal de la Figura 15.21b es equivalente a un dipolo eléctrico (de una magnitud igual a la carga por la distancia).

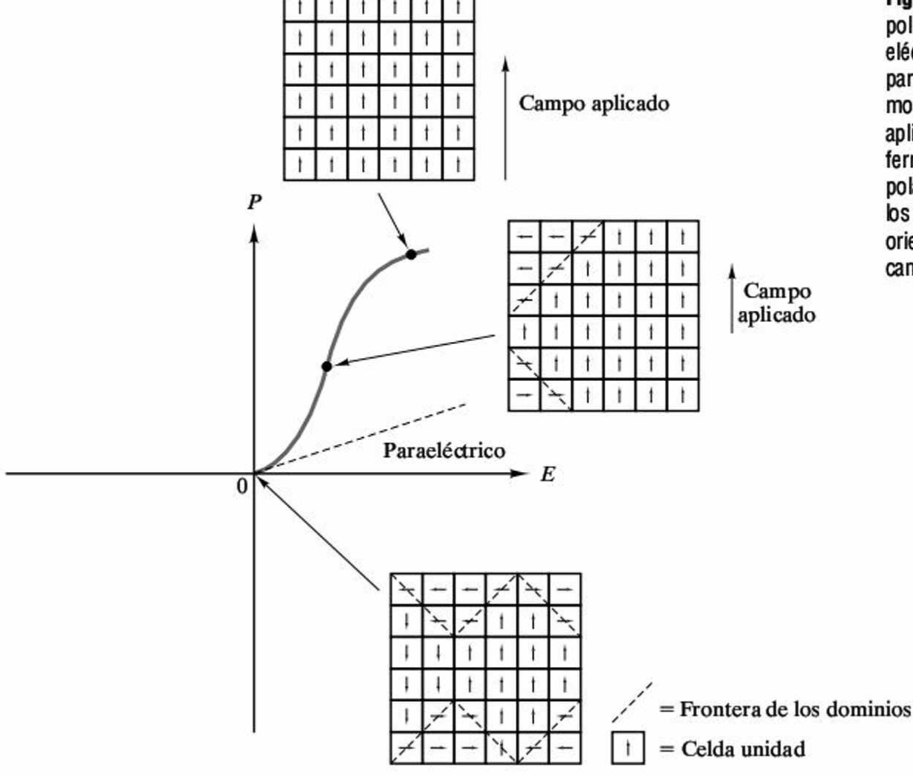


Figura 15.23. En un gráfico de polarización (*P*) frente al campo eléctrico (*E*), un material paraeléctrico presenta tan sólo una modesta polarización con el campo aplicado. En contraste, un material ferroeléctrico presenta una polarización espontánea en la que los dominios de celdas unidad con orientación similar crecen bajo campos de orientación similar.

resultado un cambio neto en la orientación tetragonal del eje *c*. Este movimiento de las fronteras de los dominios tiene como consecuencia una **polarización espontánea**. En contraste, los materiales con celdas unitarias simétricas son **paraeléctricos**, y tan sólo es posible una pequeña polarización ya que el campo eléctrico aplicado causa pequeños dipolos inducidos (cationes que se desplazan ligeramente hacia el electrodo negativo y aniones hacia el electrodo positivo).

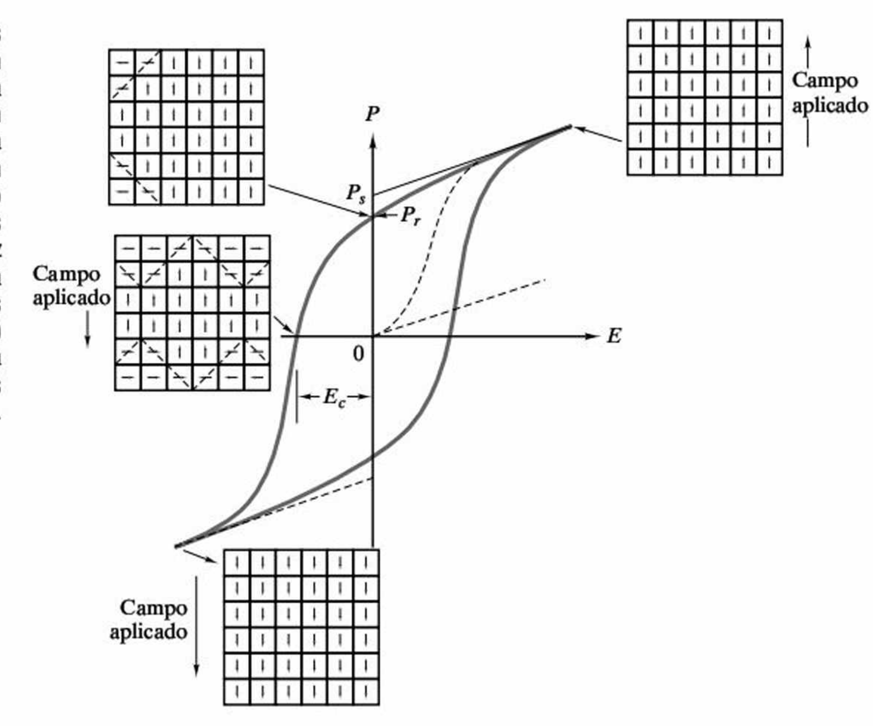


Figura 15.24. El ciclo de histéresis ferroeléctrico es el resultado de un campo eléctrico alterno. La línea discontinua muestra la polarización espontánea ilustrada en la Figura 15.23. La polarización de saturación (P_s) es resultado del máximo crecimiento de los dominios (extrapolado a campo nulo). Una vez eliminado el campo, permanece la polarización remanente (P_r). Es necesario un campo coercitivo (E_c) para alcanzar una polarización nula (igual volumen de dominios opuestos).

La Figura 15.24 resume el **ciclo de histéresis** resultante cuando el campo eléctrico es repetido cíclicamente (aplicando corriente alterna). Claramente, la trayectoria seguida por la polarización frente al campo no vuelve sobre sí misma. Varios parámetros clave cuantifican el ciclo de histéresis. La **polarización de saturación**, P_S, es la polarización debida al crecimiento máximo de los dominios. Nótese que P_S es extrapolado para un campo eléctrico aplicado nulo ($E = 0$) para eliminar la polarización inducida que no es debida a la reorientación de los dominios. La **polarización remanente**, P_r, es aquella que permanece después de eliminar el campo eléctrico aplicado. Como se muestra en la Figura 15.24, con la reducción de E a cero los dominios de la estructura no regresan a volúmenes iguales de polarizaciones opuestas. Es necesario aplicar un campo eléctrico E_c (**campo coercitivo**) para conseguir este resultado. Es el característico ciclo de histéresis el que da a la ferroelectricidad su nombre. «*Ferro-*», por supuesto, es un prefijo asociado con los materiales que contiene hierro, pero la naturaleza de la curva *P-E* de la Figura 15.24 es similar a las curvas de inducción (*B*)-campo magnético (*H*) de los materiales ferromagnéticos (Figura 18.5). Los materiales ferromagnéticos generalmente contienen hierro. Los materiales ferroeléctricos son llamados así por el ciclo de histéresis análogo, pero raramente contienen hierro como constituyente significativo.

PIEZOELÉCTRICOS

Aunque la ferroelectricidad es un fenómeno interesante, no tiene la importancia práctica que presentan los materiales ferromagnéticos (en áreas como el almacenamiento magnético de información).

Las aplicaciones más comunes de los ferroeléctricos derivan de un fenómeno muy relacionado, la **piezoelectricidad**. El prefijo «piezo-» proviene del griego *piézō*, hacer presión. Los materiales piezoeléctricos dan una respuesta eléctrica a la aplicación de una presión mecánica. Por el contrario, las señales eléctricas pueden hacer de ellos generadores de presión. Esta habilidad para convertir energía eléctrica en energía mecánica, y viceversa, es un buen ejemplo de **transductor**, que, en general, es un dispositivo para convertir una forma de energía en otra. La Figura 15.25 representa las funciones de un transductor piezoeléctrico. La Figura 15.25a, muestra el **efecto piezoeléctrico directo**, en el cual la aplicación de presión produce un cambio de voltaje en el material piezoeléctrico. La Figura 15.25b ilustra el **efecto piezoeléctrico inverso**, en el cual la aplicación de voltaje cambia la polarización del material piezoeléctrico y, en consecuencia, su espesor. Ciñéndose al cambio de espesor (por ejemplo, presionando un piezoeléctrico contra un bloque de material sólido), la aplicación de voltaje produce presión mecánica. Es evidente, a través de la Figura 15.25, que el funcionamiento de un transductor piezoeléctrico depende de la orientación de la polarización de las celdas unitarias adyacentes. Una forma directa de asegurar esto es utilizar un transductor fabricado con un único cristal. Un ejemplo común es el del cuarzo (SiO_2) monocristalino, ampliamente utilizado tras la Segunda Guerra Mundial. El $BaTiO_3$ tiene un **coeficiente de acoplamiento piezoeléctrico**, k (= fracción de energía mecánica convertida a energía eléctrica) más alto que el SiO_2. La k para el $BaTiO_3$ es aproximadamente 0.5 comparada con el 0.1 del cuarzo. Sin embargo, el $BaTiO_3$ no puede fabricarse, convenientemente, en forma de monocristal. Para utilizar el $BaTiO_3$ como transductor piezoeléctrico, el material es fabricado en una configuración similar al monocristal. En este proceso, las partículas de un fino polvo de $BaTiO_3$ son alineadas en una única dirección cristalográfica sometiéndose a un fuerte campo eléctrico. A continuación, el polvo se consolida en un sólido denso mediante sinterización. El material policristalino resultante, con una única dirección cristalográfica, se dice que está **polarizado eléctricamente**. Esta tecnología permitió, durante los años 50, que el $BaTiO_3$ se convirtiera en el material predominante para los transductores piezoeléctricos. Aunque el $BaTiO_3$ continúa siendo ampliamente utilizado, la solución sólida de $PbTiO_3$ y $PbZrO_3$ [$Pb(Ti, Zr)O_3$ o **PZT**] ha sido más

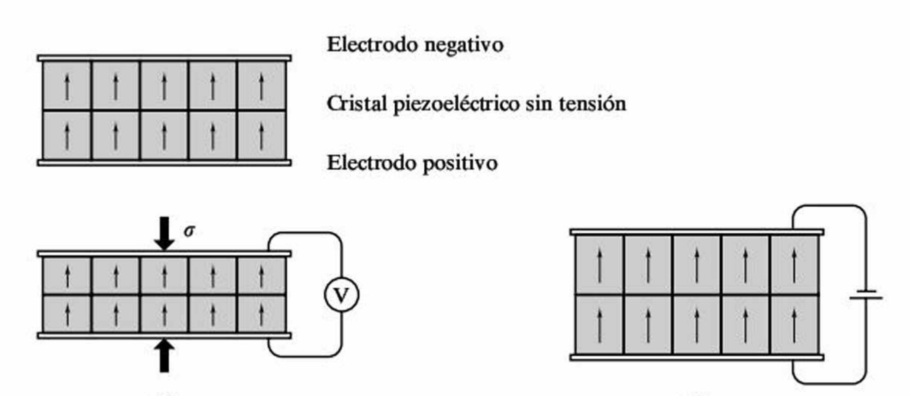


Figura 15.25. Haciendo uso de ilustraciones esquemáticas de transductores piezoeléctricos, se observa que (a) las dimensiones de la celda unidad de un cristal piezoeléctrico cambian al aplicar una tensión, modificándose por tanto los dipolos eléctricos. El resultado es un cambio de voltaje. Éste es el efecto piezoeléctrico directo. (b) De forma inversa, un campo aplicado modifica los dipolos y, por tanto, produce un cambio dimensional. Éste es el efecto piezoeléctrico inverso.

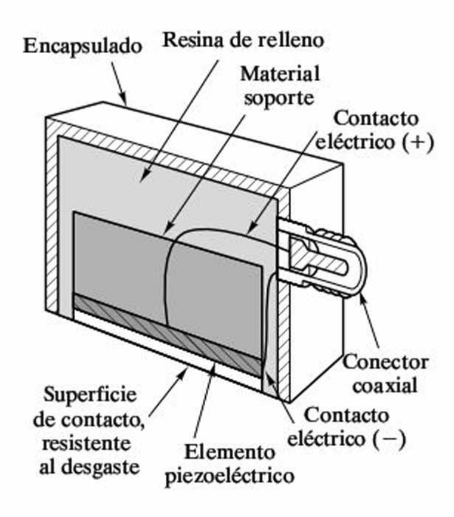


Figura 15.26. Una aplicación usual de los materiales piezoeléctricos es como transductores ultrasónicos. En este corte, el cristal piezoeléctrico (o «elemento») está encapsulado. La restricción impuesta por el material de respaldo provoca que, por el efecto piezoeléctrico inverso (Figura 15.25b), se genere una presión cuando se presiona la protección contra el sólido a inspeccionar. Cuando el transductor opera de esta forma (como transmisor ultrasónico) una corriente eléctrica alterna (normalmente en el rango de los megahercios), produce una señal ultrasónica (onda elástica) de la misma frecuencia. Cuando el transductor funciona como receptor ultrasónico, se hace uso del efecto piezoeléctrico directo (Figura 15.25a). En este caso, la onda elástica de alta frecuencia choca con la protección, generando una oscilación de voltaje de la misma frecuencia. (De *Metals Handbook*, 8th ed., Vol. 11, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1976.)

utilizada desde los años 60. Una importante razón es una temperatura crítica, T_c, notablemente más alta. Como se indicó anteriormente, la T_c para el $BaTiO_3$ es 120 °C, mientras que en las soluciones $PbTiO_3/PbZrO_3$ es posible obtener valores superiores a los 200 °C.

Finalmente, la Figura 15.26 muestra un típico diseño de transductor piezoeléctrico utilizado como transmisor y/o receptor ultrasónico. En esta aplicación, las señales eléctricas (oscilaciones de voltaje) en el rango de los megahercios producen o detectan ondas ultrasónicas de esa frecuencia.

EJEMPLO 15.11

Se puede cuantificar la polarización en el $BaTiO_3$ usando el concepto de *momento dipolar*, definido como el producto de la carga, Q, y la distancia de separación, d. Calcúlese el momento dipolar total para:

(a) La celda unidad tetragonal del $BaTiO_3$.

(b) La celda unidad cúbica del $BaTiO_3$.

Solución

(a) Usando la Figura 15.21b, se puede calcular la suma de todos los momentos dipolares relativos al plano medio de la celda unidad (indicado por la línea central en la figura). Una forma directa de calcular $\Sigma\, Qd$ sería calculando el producto Qd para cada ion o la fracción relativa al plano medio y sumarlo. Sin embargo, podemos simplificar los cálculos, teniendo en cuenta que la naturaleza de esta suma tendrá un valor neto asociado con el desplazamiento relativo a los iones. Por ejemplo, no es necesario tener en cuenta los iones Ba^{2+} ya que están simétricamente localizados dentro de la celda unidad. El ion Ti^{4+} se desplaza hacia arriba 0.006 nm, de lo que se obtiene

$$\text{momento de } Ti^{4+} = (+4q)\,(+0.006 \text{ nm}).$$

El valor de q fue definido en el Capítulo 2 como la carga unitaria ($= 0.16 \times 10^{-18}$ C), proporcionando

$$\text{momento de } Ti^{4+} = (1 \text{ ion})(+4 \times 0.16 \times 10^{-18} \text{ C/ion})$$
$$(+6 \times 10^{-3} \text{ nm})(10^{-9} \text{ m/nm})$$
$$= +3.84 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}.$$

La inspección de la celda unidad de perovskita en la Figura 3.22 ayuda a ver que dos tercios de los iones de O^{2-} en el $BaTiO_3$ están asociados con las posiciones del plano medio, resultando (para un desplazamiento hacia abajo de 0.006 nm)

$$\text{momento de } O^{2-} \text{ (en el plano medio)} = (2 \text{ iones})(-2 \times 0.16 \times 10^{-18}\text{C/ion})$$
$$(-6 \times 10^{-3} \text{ nm})\ (10^{-9} \text{ m/nm})$$
$$= +3.84 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}.$$

El ion O^{2-} restante está asociado con un hueco en la cara basal que está desplazado hacia abajo 0.009 nm, lo que proporciona

$$\text{momento de } O^{2-} \text{ (en la base)} = (1 \text{ ion})(-2 \times 0.16 \times 10^{-18}\text{C/ion})$$
$$(-9 \times 10^{-3} \text{ nm})(10^{-9} \text{ m/nm})$$
$$= +2.88 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}.$$

Por tanto,

$$\Sigma\ Qd = (3.84 + 3.84 + 2.88) \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m} = 10.56 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}.$$

(b) Para el $BaTiO_3$ cúbico (Figura 15.21a) no hay desplazamiento neto, y por definición,

$$\Sigma\ Qd = 0.$$

EJEMPLO 15.12

La polarización de un material ferroeléctrico se define como la densidad de momentos dipolares. Calcúlese la polarización para el $BaTiO_3$ tetragonal.

SOLUCIÓN

Utilizando los resultados del Ejemplo 15.11a y la geometría de la celda unidad de la Figura 15.22, se obtiene

$$P = \frac{\Sigma\ Qd}{V} = \frac{10.56 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}}{(0.403 \times 10^{-9} \text{ m})(0.399 \times 10^{-9} \text{ m})^2} = 0.165 \text{ C/m}^2.$$

PROBLEMA 15.11

Utilizando los resultados del Ejemplo 15.11, calcúlese el momento dipolar total para un disco de $BaTiO_3$ de 2 mm de espesor por 2 cm de diámetro, que se usará como transductor ultrasónico.

PROBLEMA 15.12

La polarización inherente a la celda unidad de $BaTiO_3$ se calculó en el Ejemplo 15.12. Al aplicar un campo eléctrico la polarización de la celda unidad se incrementa en 0.180 C/m^2. Calcúlese la geometría de la celda unidad bajo esta condición, utilizando esquemas similares a los de las Figuras 15.21b y 15.22 para ilustrar los resultados.

15.5. SEMICONDUCTORES

Los **semiconductores** son materiales que tienen una conductividad intermedia entre los conductores y los aislantes. Las magnitudes de conductividad en los semiconductores que se dan en la Tabla 15.1 se encuentran en un intervalo de 10^{-4} a 10^{-4} $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$. Este rango intermedio corresponde a separaciones entre bandas de energía de menos de 2 eV. Como se muestra en la Figura 15.9, en un semiconductor simple tanto los electrones de conducción como los huecos electrónicos son portadores de carga. En el ejemplo del silicio puro de la Figura 15.9, el número de electrones de conducción es igual al número de huecos electrónicos. Los semiconductores elementales puros de este tipo se denominan *semiconductores intrínsecos*. Éste es el único caso que se tratará en este capítulo. En el Capítulo 17, se pondrá de manifiesto el importante papel que tienen las impurezas en la tecnología de los materiales semiconductores al explicar los *semiconductores extrínsecos*, semiconductores con pequeñas cantidades de impurezas cuidadosamente controladas. Por ahora, se puede transformar la expresión general de la conductividad (Ecuación 15.6) en una forma válida para los semiconductores intrínsecos,

$$\sigma = nq(\mu_e + \mu_h), \qquad \textbf{(15.14)}$$

donde n es la densidad de electrones de conducción (= densidad de huecos electrónicos); q, la magnitud de la carga del electrón (= magnitud de la carga del hueco = 0.16×10^{-18} C); μ_e, la movilidad de un electrón de conducción, y μ_h, la movilidad de un hueco electrónico. En la Tabla 15.5 se dan algunos valores representativos de μ_e y μ_h junto con E_g, la separación entre bandas de energía y la densidad de los portadores de carga a temperatura ambiente. Los datos de movilidad indican que μ_e es coherentemente mayor que μ_h, e incluso, en ocasiones, mucho mayor. La conducción de los huecos electrónicos en la banda de valencia es un concepto relativo. De hecho, los huecos electrónicos sólo existen en relación con los electrones de valencia; es decir, un hueco electrónico es un electrón de

valencia que falta. El movimiento de un hueco electrónico en una determinada dirección es sólo una representación de los electrones de valencia que se han desplazado en la dirección opuesta (Figura 15.27). El movimiento cooperativo de los electrones de valencia (representado por μ_h) es un proceso inherentemente más lento que el movimiento del electrón de conducción (representado por μ_e).

Tabla 15.5. Propiedades a temperatura ambiente (300 K) de algunos semiconductores de uso común.

Material	Separación entre bandas de energía	Movilidad del electrón	Movilidad del hueco electrónico	Densidad de los portadores de carga
Si	1.107	0.140	0.038	14×10^{15}
Ge	0.66	0.364	0.190	23×10^{18}
CdS	2.59[a]	0.034	0.0018	—
GaAs	1.47	0.720	0.020	1.4×10^{12}
InSb	0.17	8.00	0.045	13.5×10^{21}

Fuente: Datos de C. A. Harper, Ed., *Handbook of Materials and Processes for Electronics*, McGraw-Hill Book Company, NY, 1970.

[a] Valor cercano al límite de 2 eV utilizado para definir un semiconductor. Este límite es algo arbitrario. Además, la mayor parte de los componentes comerciales tienen niveles de impurezas que modifican sustancialmente la naturaleza de la separación entre bandas de energía (*véase* el Capítulo 17).

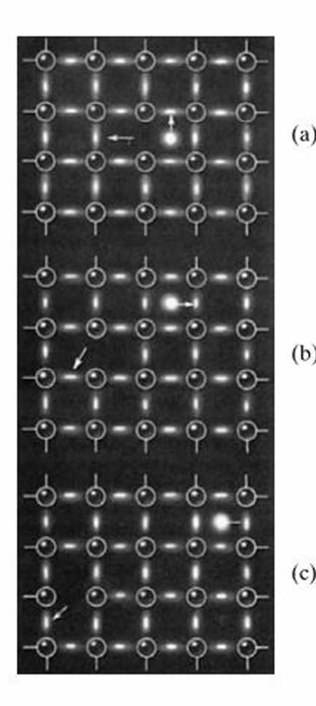


Figura 15.27. Creación y movimiento de un electrón de conducción y un hueco electrónico en un semiconductor. (a) Un electrón sale del enlace covalente, dejando una vacante o hueco. El electrón es ahora libre para moverse en el campo eléctrico. En términos del modelo de bandas de energía, el electrón ha pasado de la banda de valencia a la de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. Se representa el electrón moviéndose hacia arriba, y el hueco hacia la izquierda. (b) El electrón de conducción se moverá ahora a la derecha y el hueco hacia abajo y a la izquierda. (c) Los movimientos de (b) han terminado; el hueco y el electrón continúan moviéndose hacia fuera. (De R. M. Rose, L. A. Shepard y J. Wulff, *The Structures and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronic Properties*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1966.)

EJEMPLO 15.13

Calcúlese que fracción de átomos de Si a temperatura ambiente proporciona un electrón de conducción.

SOLUCIÓN

Como en el Ejemplo 15.3, la densidad atómica puede ser calculada según los datos del Apéndice 1:

$$\rho_{\text{Si}} = 2.33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ con una masa atómica} = 28.09 \text{ amu}$$

$$\rho = 2.33 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 10^6 \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3} \times \frac{1 \text{ g} \cdot \text{átomo}}{28.09 \text{ g}} \times 0.6023 \times 10^{24} \frac{\text{átomos}}{\text{g} \cdot \text{átomo}}$$

$$= 50.0 \times 10^{27} \text{ átomos/m}^3.$$

La Tabla 15.5 indica que

$$n_e = 14 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}.$$

Luego la fracción de átomos que proporciona el electrón de conducción es

$$\text{fracción} = \frac{14 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}}{50 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}} = 2.8 \times 10^{-13}.$$

Nota. Este resultado puede ser comparado con la relación aproximada de 1:1 entre los electrones de conducción y los átomos en el cobre (Ejemplo 15.3).

PROBLEMA 15.13

Usando los datos de la Tabla 15.5, calcúlese **(a)** la conductividad y **(b)** la resistividad de Si a temperatura ambiente. (*Véase* el Ejemplo 15.13.)

15.6. MATERIALES COMPUESTOS

No hay un valor de conductividad característico en los materiales compuestos. Al igual que en el Capítulo 14, los materiales compuestos son definidos en función de los cuatro tipos fundamentales de materiales. Un compuesto de dos o más metales será un conductor. Un compuesto de dos o más aislantes será un aislante. Sin embargo, un compuesto que contenga tanto un metal como un aislante, tendrá una conductividad que puede tomar un valor extremo o uno intermedio, dependiendo de la distribución geométrica de las fases conductora y no conductora. En la Sección 14.3 se muestra que muchas propiedades de los materiales compuestos, incluida la conductividad eléctrica, son sensibles a la geometría (por ejemplo, las Ecuaciones 14.9 y 14.20).

EJEMPLO 15.14

Calcúlese la conductividad eléctrica paralela a las fibras de refuerzo para un aluminio con un 50 por ciento de fibras Al_2O_3.

Solución

Utilizando la Ecuación 10.8 y los datos de la Tabla 15.1 (tomando el valor medio para Al_2O_3), resulta

$$\sigma_c = v_m\sigma_m + v_f\sigma_f = (0.5)(35.36 \times 10^6\ \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}) + (0.5)(10^{-11}\ \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1})$$
$$= 17.68 \times 10^6\ \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}.$$

PROBLEMA 15.14

En el Ejemplo 15.14 se calculó la conductividad eléctrica paralela a las fibras de refuerzo, de un compuesto Al/Al_2O_3. Calcúlese la conductividad de este compuesto, perpendicular a las fibras de refuerzo.

15.7. MATERIALES: CLASIFICACIÓN ELÉCTRICA

Ahora ya se puede resumir el sistema de clasificación implícito en los datos de la Tabla 15.1. La Figura 15.28 muestra estos datos es una escala logarítmica. Las cuatro categorías fundamentales de materiales definidas por el enlace atómico en el Capítulo 2 se ordenan ahora sobre la base de su capacidad para conducir electricidad. Los semiconductores se definen mejor por sus valores intermedios de σ causados por una pequeña pero finita barrera de energía a la conducción eléctrica (la separación entre bandas). Los cerámicos, vidrios y polímeros son aislantes, caracterizados por una gran oposición a la conducción eléctrica. Sin embargo, ciertos materiales como el ZnO pueden ser semiconductores en una clasificación eléctrica, o cerámicos en una clasificación por enlaces (Capítulo 2). Asimismo, en la Sección 15.3, se observa que ciertos óxidos son superconductores. Sin embargo, como se explicó en el Capítulo 12, en general los cerámicos son aislantes. Los materiales compuestos pueden encontrarse en cualquier rango a lo largo de la escala de la conductividad, dependiendo de la naturaleza de sus componentes y de la distribución geométrica de éstos.

RESUMEN

La conducción eléctrica, como el enlace atómico, proporciona una base para la clasificación de los materiales de uso en ingeniería. La magnitud de la conductividad eléctrica depende tanto del número de portadores de carga disponibles como de la movilidad relativa de esos portadores. Varias especies cargadas pueden servir como portadores, pero nuestro interés principal se basa en el electrón. En un sólido, existen bandas de energía que corresponden a niveles de energía discretos en

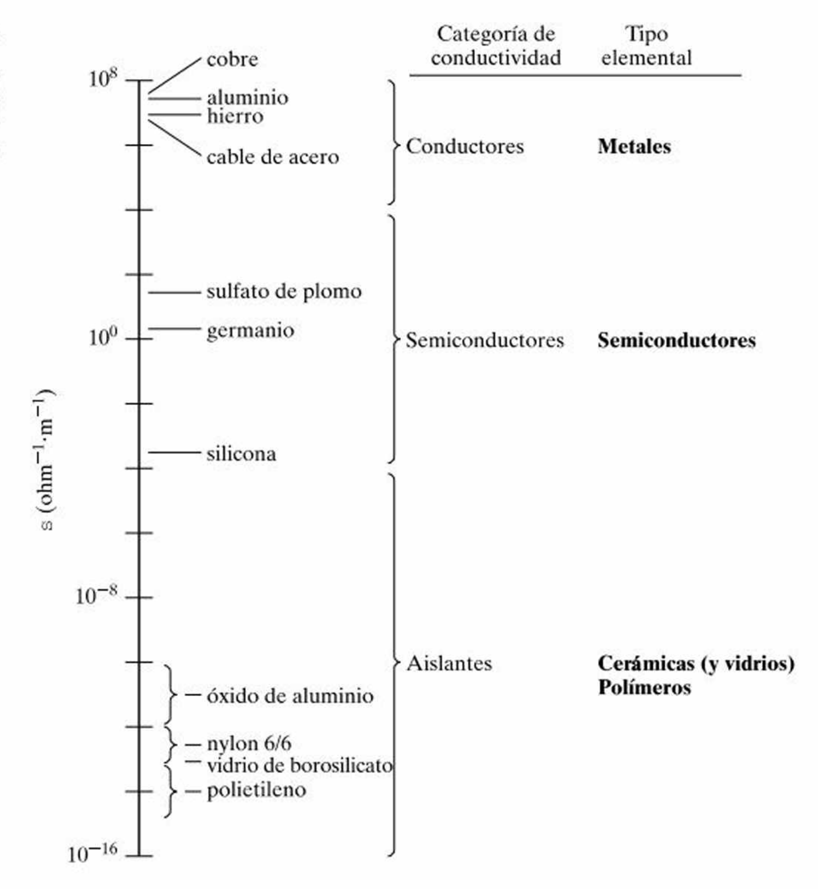


Figura 15.28. Representación de los datos de conductividad eléctrica de la Tabla 15.1. Se representan los intervalos de conductividad para los cuatros tipos básicos de materiales de ingeniería.

átomos aislados. Los metales son conductores térmicos debido a sus altos valores de conductividad eléctrica. Éste es el resultado de una banda de valencia sin llenar. La energía térmica, incluso a temperatura ambiente, es suficiente para promover un gran número de electrones por encima del nivel de Fermi a la mitad superior de la banda de valencia. El incremento de temperatura o la adición de impurezas produce una disminución de la conductividad en los metales (y un incremento de la resistividad). Cualquier disminución en la perfección de la estructura del cristal disminuye la capacidad de las «ondas» del electrón para pasar a través del metal. Los termopares y los superconductores son importantes ejemplos de conductores.

Los cerámicos, vidrios y polímeros son aislantes térmicos porque su conductividad eléctrica es típicamente 20 veces más baja que en los conductores metálicos. Esto es debido a que hay una gran separación de energía (mayor que 2 eV) entre sus bandas de valencia llenas y sus bandas de conducción, de manera que la energía térmica es insuficiente para promover un número significativo de electrones por encima del nivel de Fermi a la banda de conducción. Ejemplos importantes de aislantes son los ferroeléctricos y los piezoeléctricos. (Una notable excepción es la capacidad de ciertos óxidos cerámicos para presentar superconductividad a temperaturas relativamente altas.).

Los semiconductores con valores intermedios de conductividad se definen mejor por la naturaleza de su conductividad. Su separación de energía es suficientemente pequeña (generalmente menor de 2 eV), de manera que un pequeño pero significativo número de electrones son promovidos por encima del nivel de Fermi a la banda de conducción a temperatura ambiente. Los portadores de carga, en este caso, son tanto electrones de conducción como huecos electrónicos creados en la banda de valencia por el ascenso de los electrones. Los materiales compuestos pueden tener valores de conductividad en cualquier rango, desde el de conductor hasta el de aislante, dependiendo de los componentes y de la distribución geométrica de esos componentes.

TÉRMINOS CLAVE

aislante
banda de conducción
banda de energía
banda de valencia
campo coercitivo
campo eléctrico
ciclo de histéresis
coeficiente de acoplamiento piezoeléctrico
coeficiente térmico de resistividad
condensador
conducción eléctrica
conducción electrónica
conductividad
conductor
constante dieléctrica
corriente
intensidad crítica
densidad de carga
dieléctrico
dominio
efecto piezoeléctrico directo
efecto piezoeléctrico inverso
efecto Seebeck
electrón libre
ferroeléctrico
función de Fermi
hueco de electrón
ley de Ohm
nivel de Fermi
par electrón-hueco
paraeléctrico
permitividad eléctrica
piezoelectricidad
polarización de saturación
polarización eléctrica
polarización espontánea
polarización remanente
portador de carga
potencial de Seebeck
principio de exclusión de Pauli
PZT
resistencia
resistividad
semiconductor
separación entre bandas de energía
superconductor
superconductor 1-2-3
termopar
transductor
velocidad de deriva
voltaje

REFERENCIAS

Harper, C. A. y **R. N. Sampson,** *Electronic Materials and Processes Handbook*, 2nd ed., McGraw-Hill, New-York, 2004.

Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996. Aunque este texto es de un nivel más avanzado, es una fuente clásica de información sobre las propiedades de los sólidos.

Mayer, J. W., y **S. S. Lau,** *Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs,* Macmillan Publishing Company, New York, 1990.

Tu, K. N., J. W. Mayer y **L. C. Feldman,** *Electronic Thin Film Science*, Macmillan Publishing Company, New York, 1992.

PROBLEMAS

Sección 15.1 • Portadores de carga y conducción

15.1. **(a)** Considerando que el circuito de la Figura 15.1 contiene, como muestra, una barra cilíndrica de 1 cm de diámetro × 10 cm de longitud, con una conductividad de $7.00 \times 10^6\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$, ¿cuál sería la corriente en esta barra si se aplica un voltaje de 10 mV? **(b)** Repítase la parte (a) para una barra de silicio de alta pureza de las mismas

dimensiones. (*Véase* la Tabla 15.1.) **(c)** Repítase la parte (a) para una barra de borosilicato vítreo de las mismas dimensiones. (*Véase* la Tabla 15.1.)

15.2. Una lámpara opera con un voltaje de 110 V. Si la resistencia del filamento es de 200 Ω, calcúlese el número de electrones por segundo que se moverán a través del filamento.

15.3. A una oblea de semiconductor de 0.5 mm de espesor se aplica un potencial de 100 mV. **(a)** ¿Cuál será la velocidad de deriva del electrón si su movilidad es de 0.2 $m^2/(V \cdot s)$? **(b)** ¿Cuánto tiempo se requerirá para que un electrón se mueva a través de este espesor?

15.4. Se requiere un hilo de 1 mm de diámetro para transportar una corriente de 10 A, pero el hilo no debe tener una potencia disipada (I^2R) mayor de 10 W por metro de hilo. De todos los materiales de la Tabla 15.1, ¿cuál es el más apropiado para esta aplicación?

15.5. Una lámina de metalizado de aluminio de un dispositivo de estado sólido posee 1 mm de longitud, un ancho de 5 μm y un grosor de 1 μm. ¿Cuál es la resistencia de esta lámina?

15.6. Para una corriente de 10 mA circulando en la lámina del Problema 15.5, calcúlese **(a)** el voltaje a lo largo de la longitud de la lámina y **(b)** la potencia disipada (I^2R).

15.7. Un diseño estructural tiene un cable de 2 mm de diámetro por el que circula una corriente eléctrica. Si la resistencia del cable debe ser menor de 25 Ω, calcúlese la máxima longitud del cable con los datos de la Tabla 15.1.

15.8. En el diseño del Problema 15.7, calcúlese la longitud del cable si se permite una sección de 3 mm de diámetro.

Sección 15.2 • Niveles y bandas de energía

15.9. ¿A qué temperatura se llenará al 25 por ciento el nivel de energía de 5.60 eV de los electrones de plata? (El nivel de Fermi en la plata es 5.48 eV.)

15.10. Realícese un gráfico comparable al de la Figura 15.7 para el cobre a 1000 K de temperatura, con un nivel de Fermi de 7.04 eV.

15.11. ¿Cuál es la probabilidad de que un electrón ascienda a la banda de conducción en el InSb a **(a)** 25 °C y **(b)** 50 °C? (La separación entre bandas de energía del InSb es 0.17 eV.)

15.12. ¿A qué temperatura tendrá el diamante las mismas probabilidades de que un electrón ascienda a la banda de conducción que en el silicio a 25 °C? (La respuesta a esta cuestión indica en qué rango de temperatura el diamante puede ser considerado más como semiconductor que como aislante.)

15.13. El galio forma materiales compuestos semiconductores con varios elementos del grupo V A. La separación entre bandas de energía decrece sistemáticamente a medida que aumenta el número atómico del elemento del grupo V A. Por ejemplo, la separación entre bandas de energía para los semiconductores del tipo III-V GaP, GaAs y GaSb es 2.25 eV, 1.47 eV y 0.68 eV, respectivamente. Calcúlese la probabilidad de que un electrón ascienda a la banda de conducción en cada uno de estos semiconductores a 25 °C.

15.14. La tendencia del Problema 15.13 es general. Calcúlese la probabilidad de que un electrón ascienda a la banda de conducción a 25 °C en los semiconductores del tipo II-VI CdS y CdTe, que tienen una separación entre bandas de energía de 2.59 eV y 1.5 eV, respectivamente.

Sección 15.3 • Conductores

15.15. Una lámina de metalizado de cobre de un dispositivo de estado sólido tiene 1 mm de longitud, un ancho de 5 μm y un grosor de 1 μm. Si se aplica una voltaje de 0.1 V a lo largo de su longitud, ¿cuál será la corriente resultante?

15.16. Por un hilo metálico de 1 mm de diámetro y 10 m de longitud circula una corriente de 0.1 A. Si el metal es cobre puro a 30 °C, ¿cuál será la caída de voltaje a lo largo de ese hilo?

15.17. Repítase el Problema 15.6 suponiendo que el hilo es una aleación a 30 °C de cobre con un 0.1 por ciento en peso de aluminio.

15.18. Un termopar tipo K opera con una referencia de 100 °C (mediante la ebullición de agua destilada). ¿Cuál es la temperatura para la que se obtienen 30 mV?

15.19. Repítase el Problema 15.18 para un termopar de cromo/constantan.

15.20. Un horno para la oxidación de silicio opera a 1000 °C. ¿Cuál sería la salida (relativa a un baño de agua y hielo) para **(a)** un termopar tipo S, **(b)** un termopar tipo K y **(c)** un termopar tipo J?

15.21. Una importante aplicación de los conductores metálicos en el ámbito del procesado de materiales es la fabricación de hilos metálicos para la resistencia que calientan los hornos. Algunas aleaciones utilizadas como termopares también sirven como elementos de los hornos. Por ejemplo, considérese el uso de un hilo cromado de 1 mm de diámetro para fabricar la resistencia de un horno de laboratorio de 1 kW que funciona a 110 V. ¿Cuál será la longitud de hilo requerida para este diseño? (*Nota*: La potencia disipada por la resistencia es I^2R, y la resistividad del hilo cromado, de $1.08 \times 10^6\ \Omega \cdot m$.).

15.22. Utilizando la información de Problema 15.21, calcúlense los requerimientos de potencia de un horno construido con un hilo cromado de 5 m de longitud y 1 mm de diámetro que funciona a 110 V.

15.23. ¿Cuál será la potencia necesaria si el horno del Problema 15.22 funciona a 208 V?

15.24. El filamento de una bombilla de wolframio tiene 10 mm de longitud y 100 μm de diámetro. ¿Cuál es la intensidad en el filamento cuando funciona a 1000 °C con un voltaje de 110 V?

15.25. ¿Cuál es la potencia disipada (I^2R) en el filamento del Problema 15.24?

15.26. En un superconductor 1-2-3 con una intensidad crítica de $1 \times 10^8\ A/m^2$, ¿cuál es la máxima corriente de superconducción que puede circular por un hilo de 1 mm de diámetro de este material?

15.27. Si los progresos en el aumento de la temperatura T_c de los superconductores hubiesen continuado con la tendencia lineal seguida hasta 1975, ¿en que año se habría conseguido una T_c de 95 K?

15.28. Verifíquese la presencia de un ion de valencia Cu^{3+} en la celda unidad del $YBa_2Cu_3O_7$.

15.29. Verifíquese la fórmula química $YBa_2Cu_3O_7$ haciendo uso de la geometría de la celda unidad de la Figura 15.19.

• 15.30. Descríbanse las similitudes y diferencias entre la celda unidad de la perovskita de la Figura 3.14 y **(a)** los tercios superior e inferior y **(b)** el tercio central de la celda unidad del $YBa_2Cu_3O_7$ de la Figura 15.19.

Sección 15.4 • Aislantes

15.31. Calcúlese la densidad de carga de un condensador de 2 mm de espesor fabricado con un 99.5 por ciento de Al_2O_3 bajo un voltaje aplicado de 1 kV.

15.32. Repítase el Problema 15.31 para el mismo condensador a su voltaje de rotura (= resistencia dieléctrica).

15.33. Calcúlese la densidad de carga de un condensador fabricado con cordierita en el instante de la rotura dieléctrica de 3 KV/mm. La constante dieléctrica es 4.5.

15.34. Mediante mejoras en la fabricación, puede fabricarse un nuevo condensador de cordierita, con propiedades superiores al descrito en el Problema 15.33. Si la constante dieléctrica aumenta hasta 5.0, calcúlese la densidad de carga en el condensador operando bajo un voltaje de 3 kV/mm (por debajo de la rotura).

15.35. Una definición alternativa de la polarización (introducida en los Ejemplos 15.11 y 15.12) es

$$P = (\kappa - 1)\varepsilon_0 E,$$

donde κ, ε_0 y E fueron definidas en las Ecuaciones 15.11 y 15.13. Calcúlese la polarización de un material con un 99.9 por ciento de Al_2O_3 bajo un campo eléctrico de 5 kV/mm. (Debe compararse con la polarización inherente del $BaTiO_3$ tetragonal del Ejemplo 15.12.)

15.36. Calcúlese la polarización del polímero acetal de la Tabla 15.4 cuando se encuentra sometido a su voltaje de rotura (= resistencia dieléctrica). (*Véase* el Problema 15.35.)

15.37. Como en el Problema 15.36, considérese la polarización bajo el voltaje de rotura. ¿En cuánto se incrementa este valor para el nylon de la Tabla 15.4 en ambiente húmedo, en comparación con un ambiente seco?

15.38. Mediante el calentamiento del $BaTiO_3$ hasta 100 °C, las dimensiones de la celda unidad cambian a $a = 0.400$ nm y $c = 0.402$ nm (comparadas con los valores de la Figura 15.21). Unido a esto, el desplazamiento del ion, mostrado en la Figura 15.20b, se reduce a la mitad. Calcúlese **(a)** el momento dipolar y **(b)** la polarización de la celda unidad del $BaTiO_3$ a 100 °C.

15.39. Si el módulo elástico del $BaTiO_3$ en la dirección c es 109×10^3 MPa, ¿cuál es la tensión necesaria para reducir su polarización en un 0.1 por ciento?

• **15.40.** La visualización de la estructura cristalina del material es importante para entender el mecanismo de la ferroelectricidad y la piezoelectricidad. En el caso de la modificación tetragonal de la estructura de la perovskita (Figura 15.21b), hágase un esquema de las posiciones de los átomos en los planos **(a)** (100), **(b)** (001), **(c)** (110), **(d)** (101), **(e)** (200) y **(f)** (002).

• **15.41.** Como en el Problema 15.40, hágase un esquema de las posiciones de los átomos en los planos **(a)** (100), **(b)** (001), **(c)** (110) y **(d)** (101) en la estructura de perovskita cúbica.

• **15.42.** Como en el Problema 15.40, hágase un esquema de las posiciones de los átomos en los planos **(a)** (200), **(b)** (002) y **(c)** (111) en la estructura de perovskita cúbica.

Sección 15.5 • Semiconductores

15.43. Calcúlese la fracción de átomos de Ge que proporciona un electrón de conducción a temperatura ambiente.

15.44. ¿Qué fracción de conductividad en el silicio intrínseco a temperatura ambiente es debida a **(a)** electrones y **(b)** huecos electrónicos?

15.45. ¿Qué fracción de conductividad a temperatura ambiente en **(a)** germanio y **(b)** CdS es debida a (i) electrones y (ii) huecos electrónicos?

15.46. Haciendo uso de los datos de la Tabla 15.5, calcúlese la conductividad a temperatura ambiente del arseniuro de galio intrínseco.

15.47. Haciendo uso de los datos de la Tabla 15.5, calcúlese la conductividad a temperatura ambiente del InSb intrínseco.

15.48. ¿Qué fracción de la conductividad calculada en el Problema 15.47 es debida a **(a)** electrones y **(b)** huecos de electrón?

Sección 15.6 • Materiales compuestos

15.49. Calcúlese la conductividad a 20 °C **(a)** paralela y **(b)** perpendicular a los filamentos de W de la matriz de Cu del compuesto de la Tabla 10.12.

15.50. Guiándose por la Ecuación 10.20, estímese la conductividad eléctrica del aluminio rigidizado de la Tabla 10.12. (Supóngase que el exponente n de la Ecuación 10.20 tiene un valor de $\frac{1}{2}$.)

15.51. Calcúlese la conductividad a 20 °C del material compuesto de la Tabla 10.12, en el que las partículas de W se encuentra dispersas en una matriz de cobre. (Háganse las mismas suposiciones que en el Problema 15.50.)

15.52. Represéntese la conductividad a 20 °C de una serie de materiales compuestos formados por filamentos de W en matriz de Cu. Muéstrense los casos extremos de conductividad, **(a)** paralela y (b) perpendicular a los filamentos. Variar la fracción de volumen de filamentos desde 0 a 1.

Capítulo 16

Comportamiento óptico

16.1. Luz visible
16.2. Propiedades ópticas
Índice de refracción
Reflectividad
Transparencia, materiales traslúcidos, opacidad
Color
Luminiscencia
Reflectividad y opacidad de metales
16.3. Sistemas y dispositivos ópticos
Láseres
Fibras ópticas
Pantallas de cristal líquido
Fotoconductores

Para algunos materiales, su comportamiento óptico —la manera de la cual reflejan, absorben o transmiten la luz visible— es más importante que su comportamiento mecánico (Capítulo 6). El comportamiento óptico se relaciona íntimamente con el comportamiento eléctrico (Capítulo 15). Los vidrios del Capítulo 12 son ejemplos clásicos de la importancia del comportamiento óptico en el empleo de un material estructural importante. La industria de las telecomunicaciones implica numerosos usos de nuevas formas sofisticadas del comportamiento óptico.

Junto con los rayos X introducidos en el Capítulo 3, la luz visible es parte del espectro electromagnético de radiación. El amplio uso de vidrios y de algunas cerámicas cristalinas y polímeros orgánicos para usos ópticos requiere analizar las características ópticas. El índice de refracción es una característica fundamental, con implicaciones sobre la naturaleza de la reflexión de la luz en la superficie del material y su transmisión a través del sólido. La transparencia de un material dado está limitada por la naturaleza de cualquier microestructura (porosidad o una fase sólida con índice de refracción diferente de la matriz). La coloración de materiales que transmiten luz proviene de la absorción de ciertas longitudes de onda luminosas por especies tales como Fe^{2+} y Co^{2+} iónicos. Una amplia gama de usos ópticos modernos implica a materiales con luminiscencia, que es absorción de energía seguida por emisión de luz visible. La reflectividad y la opacidad características de metales es una consecuencia directa de la alta densidad de electrones conductores en estos materiales.

Algunos de los sistemas y dispositivos más importantes en tecnología moderna son útiles por sus propiedades ópticas. Ejemplo de ello son los láseres, las fibras ópticas, los indicadores de cristal líquido, y los fotoconductores.

16.1. LUZ VISIBLE

Para conocer la naturaleza del comportamiento óptico, debemos volver al espectro electromagnético de radiación introducido en la Sección 3.7. La Figura 16.1 es casi equivalente a la Figura 3.34 salvo por que aparece destacada la **luz visible**, en lugar de los rayos X. La luz visible es esa porción del espectro electromagnético que se puede percibir por el ojo humano. En general, esta luz corresponde a la gama de longitud de onda de 400 a 700 nm. La naturaleza ondulatoria de la luz se demuestra en la Figura 16.2, que indica la variación periódica de los componentes del campo eléctrico y magnético a lo largo de la dirección de la propagación. En el vacío, la velocidad de la luz, c, es 0.2998×10^9 m/s. Una demostración de la relación de la luz con las características eléctricas y magnéticas es el hecho de que la velocidad de la luz está relacionada con las dos constantes fundamentales

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}, \tag{16.1}$$

donde ε_0 es la constante dieléctrica del vacío y μ_0 su permeabilidad magnética. Como con cualquier onda, la frecuencia, ν, se relaciona con la longitud de onda, λ, y con la velocidad de la onda, c. En el caso de ondas de luz,

$$\nu = c/\lambda. \tag{16.2}$$

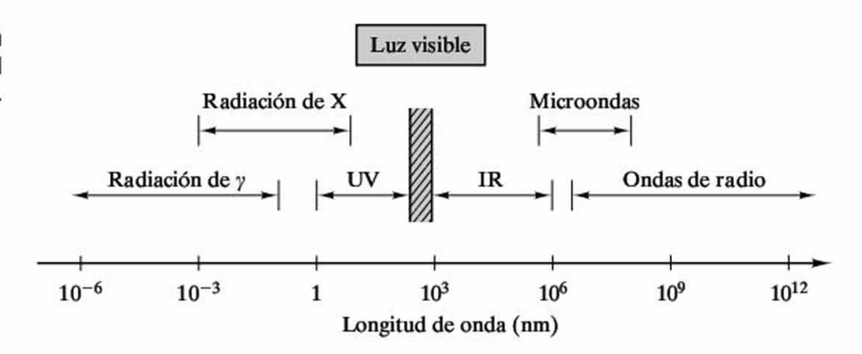


Figura 16.1. Espectro de radiación electromagnético, donde se ha resaltado el rango de luz visible (400 nm a 700 nm).

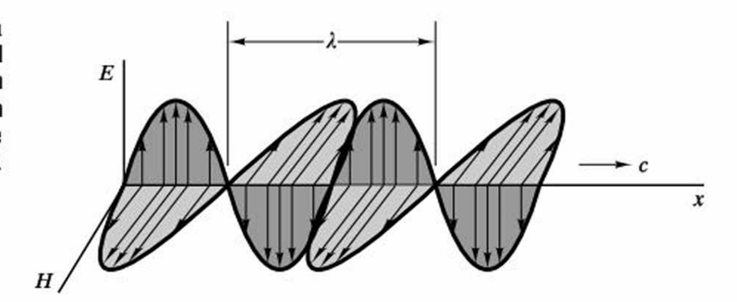


Figura 16.2. La naturaleza ondulatoria de una onda electromagnética, tal como la luz. Los componentes del campo eléctrico (E) y del campo magnético (H) son sinusoidales, y las oscilaciones de E y de H ocurren en planos perpendiculares. Están indicadas la longitud de onda, λ, y la velocidad de la luz, c.

En la Sección 2.1, se citó a los electrones como ejemplo de la dualidad onda-partícula, exhibiendo el carácter ondulatorio y el comportamiento corpuscular. La radiación electromagnética se puede ver de manera similar, con sus paquetes de energía llamados **fotones**, que dan el carácter corpuscular. La energía, E, de un fotón dado es expresada por

$$E = h\nu = h(c/\lambda), \tag{16.3}$$

donde h es la constante de Planck[1] ($h = 0.6626 \times 10^{-33}$ J · s).

EJEMPLO 16.1

Calcular la energía de un solo fotón del extremo de longitudes de onda cortas (azul) del espectro visible (en 400 nm).

SOLUCIÓN

Las Ecuaciones 16.3 dan

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(0.6626 \times 10^{-33}\ \text{J}\cdot\text{s})(0.2998 \times 10^{9}\ \text{m/s})}{400 \times 10^{-9}\ \text{m}} \times \frac{6.242 \times 10^{18}\ \text{eV}}{\text{J}} = 3.1\ \text{eV}.$$

Debido a la relación inversa entre E y λ, este fotón será el fotón visible de mayor energía.

---

[1] Karl Max Ernst Ludwig Planck (1858-1947), físico alemán. Su vida estuvo en la transición entre los siglos XIX y XX, que es simbólico de su contribución en la física clásica (siglo XIX) y moderna (siglo XX). Introdujo la Ecuación 16.3 y el concepto de «cuanto de energía» en 1900, mientras desarrolló un modelo acertado del espectro de radiación del cuerpo negro. Los más prestigiosos Institutos en Alemania llevan su nombre.

PROBLEMA 16.1

Calcular la energía de un solo fotón del extremo de longitudes de onda largas (rojo) del espectro visible (700 nm).

16.2. PROPIEDADES ÓPTICAS

Nos centraremos inicialmente en la forma en que la luz visible interacciona con el más común de los materiales ópticos, los vidrios óxidos del Capítulo 12. Estas características ópticas se aplican también a otros materiales no metálicos, tales como cerámicas cristalinas transparentes (Capítulo 12) y los polímeros orgánicos (Capítulo 13). Finalmente, observaremos que los metales (Capítulo 11) no transmiten la luz visible, pero tendrán reflectividades y colores característicos.

ÍNDICE DE REFRACCIÓN

Cuando la luz viaja del aire a un material transparente con un ángulo, los rayos se refractan (cambian su trayectoria). Una de las propiedades ópticas básicas es el **índice de refracción**, n, que se define como

$$n = \frac{v_{\text{vac}}}{v} = \frac{\operatorname{sen}\theta_i}{\operatorname{sen}\theta_r}, \tag{16.4}$$

donde v_{vac} es la velocidad de la luz en el vacío (prácticamente igual que en el aire), v es la velocidad de la luz en un material transparente, y θ_i y θ_r son los ángulos de incidencia y refracción, respectivamente, según se definen en la Figura 16.3. Los valores típicos de n para los cerámicos y vidrios varían entre 1.5 y 2.5, y para los polímeros, entre 1.4 y 1.6, lo que significa que la velocidad de la luz es considerablemente menor en el sólido que en el vacío. La Tabla 16.1 da los valores de n de diversos materiales. La mayoría de los vidrios de silicato tienen un valor cercano a $n = 1.5$. La Tabla 16.2 muestra los valores de n de varios polímeros.

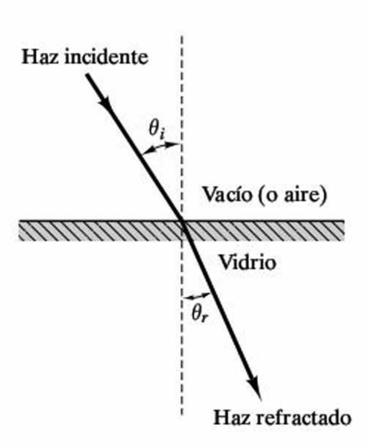


Figura 16.3. Refracción de la luz que pasa de vacío (o del aire) en un material transparente.

Tabla 16.1. Índice de refracción de varios cerámicos y vidrios.

Material	Índice de refraccion medio
Cuarzo (SiO_2)	1.55
Mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	1.64
Ortoclasa ($KAlSi_3O_8$)	1.525
Albita ($NaAlSi_3O_8$)	1.529
Corindón (Al_2O_3)	1.76
Periclasa (MgO)	1.74
Espinela ($MgO \cdot Al_2O_3$)	1.72
Sílice vítrea (SiO_2)	1.458
Vidrio de borosilicato	1.47
Vidrio sódico	1.51-1.52
Vidrio de ortoclasa	1.51
Vidrio de albita	1.49

Fuente: W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1976.

Tabla 16.2. Índice de refracción de varios polímeros.

Polímero	Índice de refracción medio
Polímeros termoplásticos	
HDPE	1.545
LDPE	1.51
PVC	1.54-1.55
PP	1.47
PS	1.59
Celulósicos	1.46-1.50
PA6,6	1.53
PTFE	1.35-1.38
Polímeros termoestables	
Fenólicos	1.47-1.50
Uretanos	1.5-1.6
Froxies	1.55-1.60
Elastómeros	
Copolimero estireno-butodieno SBR	1.53
Caucho natural (NR)	1.52
Cloropreno	1.55-1.56

Fuente: Datos de J. Brandrup y E. H. Immergut, Eds., *Polymer Handbook*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1975.

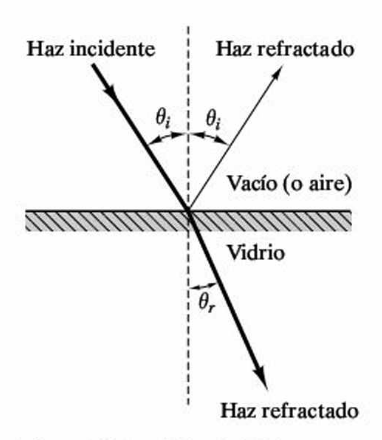


Figura 16.4. Además de la refracción, en la superficie de un material transparente se produce una reflexión de la luz.

La apariencia del material es una consecuencia de la magnitud del índice de refracción, n. El «centelleo» característico asociado a los diamantes y a ciertas piezas de arte de vidrio es el resultado de un elevado valor de n, lo cual permite que se produzcan múltiples reflexiones internas de la luz. La adición de óxido de plomo ($n = 2.60$) a los vidrios de silicato eleva el índice de refracción, proporcionándoles esa apariencia característica (lo que los hace mucho más caros) de «cristal» fino.

REFLECTIVIDAD

No toda la luz que llega a un vidrio o cerámico transparente entra en el material y es refractada como se ha descrito anteriormente. Una parte es reflejada en la superficie como se aprecia en la Figura 16.4. El ángulo de reflexión es igual al ángulo de incidencia. La **reflectividad**, R, se define como la fracción de luz reflejada en una entrecara y está relacionada con el índice de refracción a través de la **fórmula de Fresnel**[2]:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2. \tag{16.5}$$

La Ecuación 16.5 es estrictamente válida en el caso de incidencia normal ($\theta_i = 0$), pero es una buena aproximación en un amplio intervalo de θ_i. Los materiales con un alto valor de n son también altamente reflectantes. En algunos casos es esto lo deseable, como en recubrimientos con esmaltes vítreos. En otras aplicaciones, como lentes por ejemplo, una alta reflectividad produce una pérdida de luz no deseada. Frecuentemente se utilizan recubrimientos especiales para minimizar este problema (Figura 16.5).

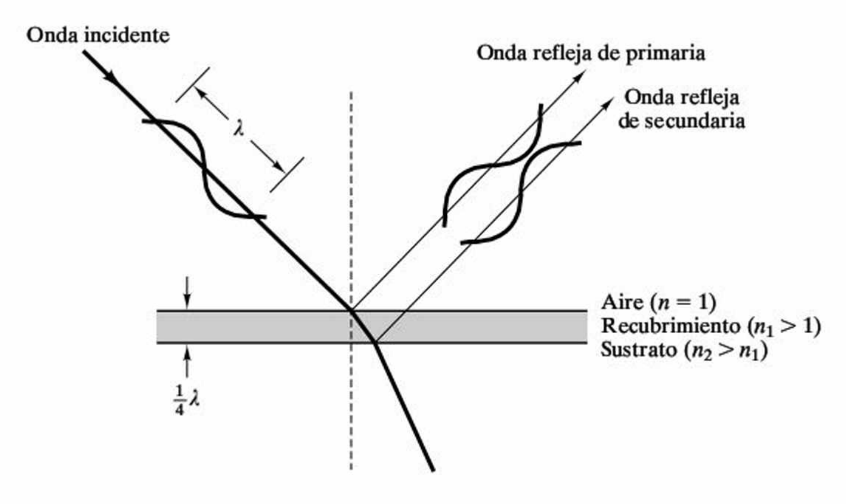
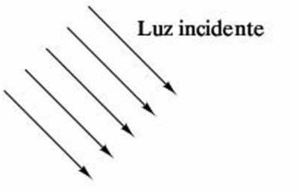


Figura 16.5. El empleo de un recubrimiento de «un cuarto de longitud de onda» minimiza la reflexión en la superficie. El recubrimiento posee un índice de refracción intermedio y la onda primaria reflejada es anulada por la onda secundaria reflejada, de igual magnitud y de fase opuesta. Este tipo de recubrimientos se utiliza normalmente en lentes de microscopio.

[2] Augustin Jean Fresnel (1788-1827), físico francés, es recordado por muchas de sus contribuciones a la teoría de la luz. Su mayor avance fue la identificación del modo transversal de propagación de las ondas de luz.



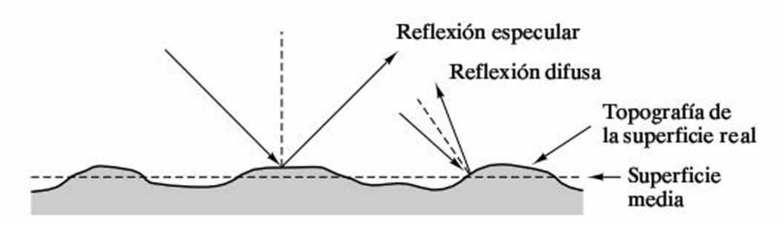


Figura 16.6. La reflexión especular está relacionada con la superficie «media», mientras que la reflexión difusa está relacionada con aquellas zonas de la superficie que no son paralelas a dicha superficie «media».

El aspecto general de un determinado material está afectado fuertemente por las cantidades relativas de reflexión especular y difusa. La **reflexión especular** se define en la Figura 16.6 como la reflexión relativa a la superficie «media», mientras la **reflexión difusa** es la reflexión debida a la rugosidad superficial, donde, localmente, la verdadera superficie no es paralela a la superficie media. El balance neto entre la reflexión especular y la difusa se ve mejor con la ayuda de los **diagramas polares**. Estos diagramas indican la intensidad de la reflexión en una dirección dada mediante la longitud relativa de un vector. La Figura 16.7 muestra dos diagramas polares, distinguiéndose (a) una superficie «lisa», con una reflexión predominantemente especular, y (b) una superficie «rugosa», con una reflexión completamente difusa. El diagrama polar perfectamente circular de la Figura 16.7b es un ejemplo de la **ley del coseno** de la dispersión. La intensidad relativa de la reflexión varía con el coseno del ángulo, θ, definido en la Figura 16.7b:

$$I = I_0 \cos\theta, \tag{16.6}$$

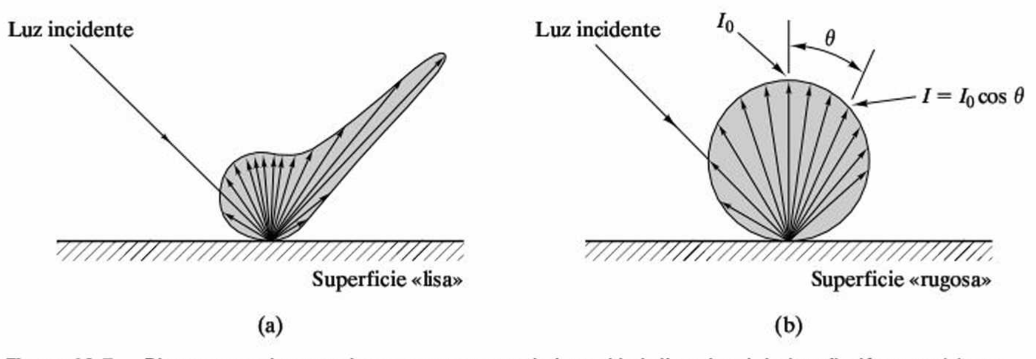


Figura 16.7. Diagramas polares en los que se muestra la intensidad direccional de la reflexión para (a) una superficie «lisa», en la que predomina la reflexión especular, y (b) una superficie «rugosa», en la que se produce predominantemente reflexión difusa.

donde I_0 es la intensidad de dispersión a $\theta = 0°$. Como cualquier segmento de área A_θ será el mismo cuando se vea bajo el ángulo θ, el brillo de la superficie difusa de la Figura 16.7b será una constante independiente del ángulo con que se vea:

$$\text{brillo} = \frac{I}{A} = \frac{I_0 \cos\theta}{A_0 \cos\theta} = \text{constante.} \tag{16.7}$$

Para resumir, puede indicarse que los vidrios y los recubrimientos vítreos tendrán un alto **brillo superficial** debido al mayor índice de refracción (Ecuación 16.5) y a una superficie lisa (Figura 16.7a).

TRANSPARENCIA, MATERIALES TRANSLÚCIDOS, OPACIDAD

Muchas cerámicas, vidrios y polímeros son medios eficaces para la transmisión de luz. El grado de transmisión es la transparencia, la translucidez y la opacidad. La **transparencia** significa simplemente la capacidad para transmitir una imagen clara. En el Capítulo 1 se vio que la eliminación de la porosidad hace del Al_2O_3 policristalino un material casi transparente. Los términos translúcido y opaco son denominaciones algo más subjetivas para los materiales que no son transparentes. En general, los **materiales translúcidos** son aquéllos que transmiten una imagen difusa, y la **opacidad** implica la pérdida total de transmisión de imagen. El caso de los materiales translúcidos se muestra en las Figuras 1.20c y 16.8. El mecanismo macroscópico de dispersión es, como se apuntó con anterioridad, la dispersión de la luz en pequeños poros o partículas de segundas fases. En la Figura 16.9 puede verse cómo puede haber dispersión en un único poro por refracción. Cuando la porosidad produce opacidad, la refracción se debe a los diferentes índices de refracción del poro ($n = 1$) y del sólido ($n > 1$). Muchos vidrios y recubrimientos vítreos contienen partículas de segundas fases que los hacen opacos, como el SnO_2, con un índice de refracción ($n = 2.0$) mayor que el del vidrio ($n \simeq 1.5$). El grado de opacidad causado por los poros o partículas depende de su tamaño de grano medio

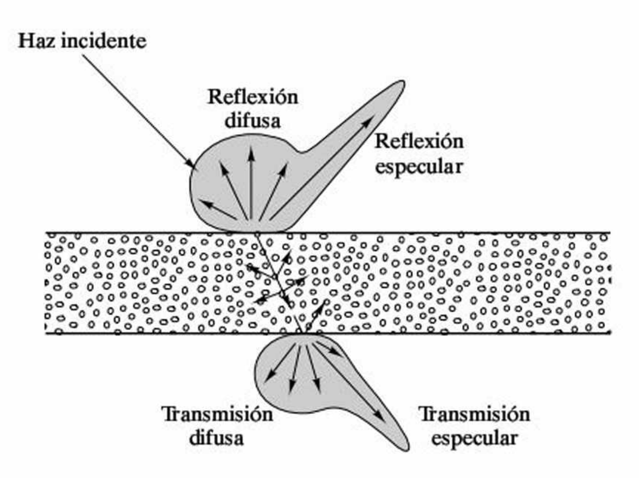


Figura 16.8. Diagramas polares en los que se aprecia la reflexión y transmisión de la luz a través de una placa translúcida de vidrio. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.)

y su concentración, así como de la diferencia entre los índices de refracción. Si los poros o partículas son significativamente menores que la longitud de onda de la luz (400 a 700 nm), no serán centros efectivos de dispersión. El efecto de dispersión se maximiza en el caso de poros o partículas con un tamaño dentro del intervalo de 400 a 700 nm. Resulta fácil producir polímeros sin poros. En los polímeros, la opacidad se debe a la presencia de aditivos inertes.

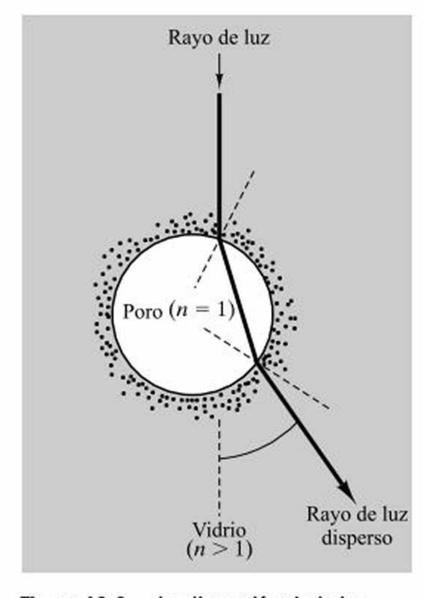
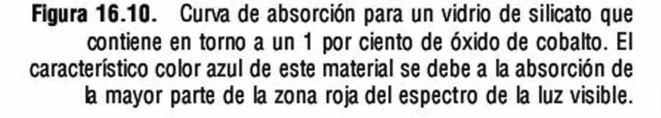


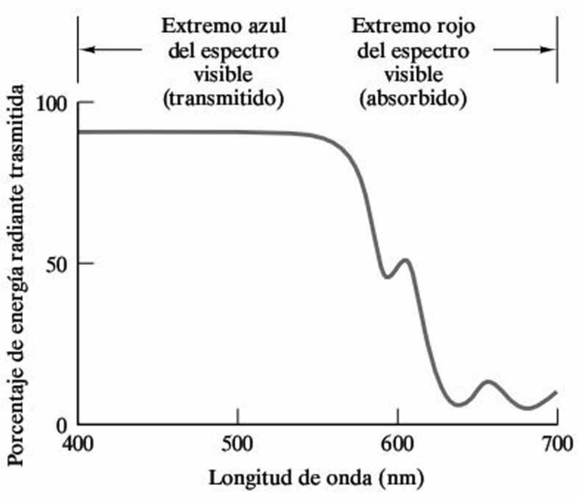
Figura 16.9. La dispersión de la luz es el resultado de la refracción local en la entrecara de poros o partículas de segundas fases. En la figura se muestra el caso de la dispersión producida por un poro.

COLOR

Se ha visto que la opacidad de los polímeros, cerámicos y vidrios está basada en un mecanismo de dispersión. En contraste, la opacidad de los metales es el resultado de un mecanismo de absorción íntimamente asociado con su conductividad eléctrica. Los electrones de conducción absorben fotones en el rango de la luz visible, proporcionando a todos los metales su opacidad característica. La ausencia de electrones de conducción en los cerámicos y vidrios contribuye a su transparencia. Sin embargo, existe un mecanismo de absorción en estos materiales que da lugar a una importante propiedad óptica, el **color**.

En los cerámicos y vidrios la coloración está producida por la absorción selectiva de ciertos intervalos de longitud de onda dentro del espectro visible debida a los electrones de transición en los iones de metales de transición. Como ejemplo, en la Figura 16.10 se muestra la curva de absorción para un vidrio de silicato que contiene en torno a un 1 por ciento de óxido de cobalto (estando el cobalto en forma de iones Co^{2+}). Mientras la mayoría del espectro visible se transmite eficientemente, la mayor parte de la zona roja final del espectro, correspondiente a grandes longitudes de onda, es absorbida. Al absorberse la zona roja del espectro, el color neto del vidrio es el azul. En la Tabla 16.3 se han resumido los colores proporcionados por distintos metales ióni-


Figura 16.10. Curva de absorción para un vidrio de silicato que contiene en torno a un 1 por ciento de óxido de cobalto. El característico color azul de este material se debe a la absorción de la mayor parte de la zona roja del espectro de la luz visible.



cos. Un único ion (como el Co^{2+}) puede conducir a una coloración diferente en distintos vidrios. La razón es que el ion tiene diferentes números de coordinación en los diferentes vidrios. La magnitud de la transición energética al absorber un electrón un fotón se ve afectada por la coordinación iónica. Por tanto, la curva de absorción varía y, con ella, el color neto.

Tabla 16.3. Colores que proporcionan los distintos iones metálicos en silicatos vítreos.

	En la red vítrea		En posición de modificador	
Ion	**Números de coordinación**	**Color**	**Números de coordinación**	**Color**
Cr^{2+}				Azul
Cr^{3+}			6	Verde
Cr^{6+}	4	Amarillo		
Cu^{2+}	4		6	Azul verdoso
Cu^{+}			8	Incoloro
Co^{2+}	4	Azul púrpura	6-8	Rosa
Ni^{2+}		Púrpura	6-8	Amarillo verdoso
Mn^{2+}		Incoloro	8	Naranja suave
Mn^{3+}		Púrpura	6	
Fe^{2+}			6-8	Azul verdoso
Fe^{3+}		Marrón intenso	6	Amarillo suave
U^{6+}		Naranja	6-10	Amarillo suave
V^{3+}			6	Verde
V^{4+}			6	Azul
V^{5+}	4	Incoloro		

Fuente: Datos de F. H. Norton, *Elements of Ceramics*, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA, 1974.

El problema general de la transmisión de la luz es crítico en el caso de las fibras de vidrio empleadas en los modernos sistemas de telecomunicación que utilizan fibras ópticas. Es preciso fabricar fibras de varios kilómetros de longitud con los mínimos centros posibles de dispersión e iones impureza que absorban la luz.

Para los polímeros, los aditivos introducidos en la Sección 13.5 incluyen los **colorantes**, que producen colores transparentes, y **pigmentos** inertes tal como óxido de titanio, que producen colores opacos. El color transparente es proporcionado por tintes que disuelven en el polímero, eliminando el mecanismo de la dispersión de luz. El mecanismo específico de la producción del color en tintes es similar al de los pigmentos (y la cerámica); es decir, la parte del espectro luminoso visible se absorbe. No hay tabla simple de las fuentes del color disponible para los tintes, en contraste para la Tabla 16.3 para el color en vidrios del silicato. Mientras que el mecanismo de la absorción luminosa es igual, la formación del color con los tintes es una función compleja de la química y de la geometría molecular.

LUMINISCENCIA

Se ha visto que el color es un resultado de la absorción de algunos fotones dentro del espectro visible. Otra consecuencia es la **luminiscencia**, en la que la absorción del fotón va acompañada por la reemisión de algunos fotones de luz visible. El concepto de luminiscencia también se utiliza para describir la emisión de la luz visible que acompaña la absorción de otras formas de energía (térmica, mecánica, y producto químico) o de partículas (por ejemplo, electrones de gran energía). De hecho, cualquier emisión de luz de una sustancia por cualquier razón, con excepción de la radiación de cuerpo negro, se puede llamar luminiscencia. En general, los átomos de un material emiten fotones de la energía electromagnética cuando vuelven al estado fundamental después de estar en un estado excitado por absorción de la energía (Figura 16.11).

El tiempo es un factor para distinguir dos tipos de luminiscencia. Si ocurre la reemision rápidamente (en menos de 10 nanosegundos), el fenómeno generalmente se llama **fluorescencia**. Por tiempos más largos, el fenómeno se llama **fosforescencia**. Una variedad amplia de materiales exhibe estos fenómenos, incluyendo muchos sulfuros y óxidos cerámicos. Normalmente, los fenómenos son producidos por la adición controlada de impurezas.

Un ejemplo común de luminiscencia es la lámpara fluorescente, donde la cubierta de vidrio está revestida en su interior con una película de silicato. La luz ultravioleta generada en el tubo por un arco de mercurio provoca fluorescencia en esa capa, y emisión de la luz blanca. Igualmente, el interior de una pantalla de la televisión está cubierto con un material que despide luz fluorescente cuando recibe un haz electrónico que barre rápidamente la superficie.

Se puede asignar una terminología adicional, basada en la fuente de energía que conduce al estado excitado a los átomos. Por ejemplo, cuando la fuente son fotones es **fotoluminescencia**, y para una fuente de electrones el término es **electroluminiscencia**.

REFLECTIVIDAD Y OPACIDAD DE METALES

Al explicar el color, se vio que la opacidad de metales es el resultado de la absorción del espectro luminoso visible por los electrones de la conducción del

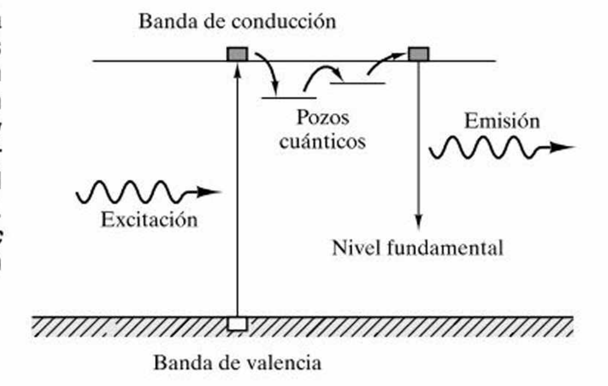


Figura 16.11. Ilustración esquemática del mecanismo para la luminiscencia. Distintos niveles de energía de estados excitados dentro del gap de la banda de la energía se producen por la adición de impurezas al material aislante. Después de la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, hay movimientos del electrón entre estos estados metaestables sin emitir la radiación, hasta que decaen eventualmente al nivel fundamental con la emisión de un fotón de luz. (De R. M. Rose, L. A. Shepard y J. Wulff, *Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronic Properties*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1966.)

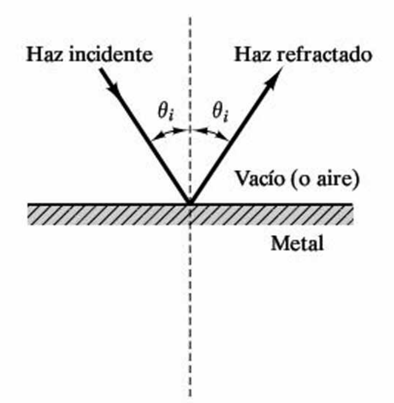


Figura 16.12. La reflexion de la luz en la superficie de un metal se produce sin refracción.

metal. Una película de metal de espesor mayor de 100 nm absorbe totalmente la radiación. La gama entera de la longitud de onda luminosa visible se absorbe debido a los estados vacíos continuamente disponibles del electrón, representados por la banda de valencia sin llenar la Figura 15.6. Entre el 90 por ciento y el 95 por ciento de la luz absorbida en la superficie externa del metal se reemite por la superficie en la forma de luz visible de la misma longitud de onda. La energía restante se disipa como calor. La reflectividad de la superficie metálica se ilustra en la Figura 16.12.

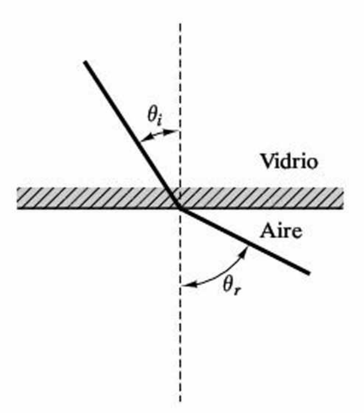
El color distintivo de ciertos metales es el resultado de una dependencia de la longitud de onda con la reflectividad. El cobre (rojo anaranjado) y el oro (amarillo) tienen una reemisión más baja en el extremo corto (azul) de la longitud de onda del espectro visible. El aspecto brillante del aluminio y la plata es el resultado de la reemisión uniforme de longitudes de onda en todo el espectro (es decir, luz blanca).

EJEMPLO 16.12

Cuando la luz pasa de un medio con un alto índice de refracción a otro medio con un bajo índice de refracción, hay un ángulo crítico de incidencia, θ_c, por debajo del cual la luz no atraviesa la entrecara. Este θ_c se define a $\theta_{\text{refracción}} = 90^\circ$. ¿Cuál es el θ_c cuando la luz pasa desde un vidrio de sílice al aire?

SOLUCIÓN

Se trata del caso inverso al presentado en la Figura 16.3. Aquí, θ_i está medido en el vidrio y θ_r está medido en el aire; esto es,



En consecuencia, la Ecuación 16.4 tiene la forma

$$\frac{\operatorname{sen}\theta_i}{\operatorname{sen}\theta_r} = \frac{v_{\text{vidrio}}}{v_{\text{aire}}} = \frac{1}{n}.$$

Para la condición crítica,

$$\frac{\operatorname{sen}\theta_c}{\operatorname{sen}90^\circ} = \frac{1}{n}$$

o

$$\theta_c = \text{arcsen}\,\frac{1}{n}.$$

Del valor de n para la sílice vítrea en la Tabla 16.1,

$$\theta_c = \text{arcsen}\,\frac{1}{1.458} = 43.3°.$$

Nota. Esto es la base de la excelente eficiencia de las fibras de sílice vítrea para la transmisión de luz. La luz en las fibras de pequeño diámetro viaja a lo largo de un camino prácticamente paralelo a la superficie vidrio/aire y con un θ_i bastante mayor de 43.3°. Como resultado, la luz puede viajar a lo largo de dichas fibras varios kilómetros, con unas pérdidas por transmisión muy pequeñas. Hay una reflexión interna total y no existen pérdidas debidas a la refracción hacia el ambiente exterior.

EJEMPLO 16.3

Utilizando la fórmula de Fresnel, calcúlese la reflectividad de una plancha de poliestireno.

SOLUCIÓN

Con la Ecuación 16.5, se tiene:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2.$$

Empleando el valor de n de la Tabla 16.2, se obtiene

$$R = \left(\frac{1.59-1}{1.59+1}\right)^2 = 0.0519.$$

EJEMPLO 16.4

Compárese la reflectividad de la sílice vítrea con la del PbO puro ($n = 2.60$).

SOLUCIÓN

Se trata de una aplicación de la Ecuación 16.5:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2.$$

Empleando el valor de n para la sílice vítrea de la Tabla 16.1, se obtiene

$$R_{SIO_2,\,gl} = \left(\frac{1.458-1}{1.458+1}\right)^2 = 0.035.$$

Para el PbO,

$$R_{PbO} = \left(\frac{2.60 - 1}{2.60 + 1}\right)^2 = 0.198$$

o

$$\frac{R_{PbO}}{R_{SiO_2, gl}} = \frac{0.198}{0.035} = 5.7.$$

EJEMPLO 16.5

Calcúlese el intervalo de la magnitud de las transiciones energéticas que se hallan involucradas en la absorción de la luz visible por iones de metales de transición.

SOLUCIÓN

En cada caso, el mecanismo de absorción supone que desaparece un fotón cuando comunica su energía ($E = hc/\lambda$) a un electrón, que es promovido a un nivel superior de energía. El ΔE del electrón es igual a la energía E del fotón.

El intervalo de longitudes de onda de la luz visible va de los 400 a los 700 nm. Por ello,

$$\Delta E_{\text{blue end}} = E_{400\,\text{nm}} = \frac{hc}{400\text{ nm}} = \frac{(0.663 \times 10^{-33}\text{ J}\cdot\text{s})(3.00 \times 10^8\text{ m/s})}{400 \times 10^{-9}\text{ m}}$$

$$= 4.97 \times 10^{-19}\text{ J} \times 6.242 \times 10^{18}\text{ eV/J} = 4.88\text{ eV},$$

$$\Delta E_{\text{red end}} = E_{700\,\text{nm}} = \frac{hc}{700\text{ nm}} = \frac{(0.663 \times 10^{-33}\text{ J}\cdot\text{s})(3.00 \times 10^8\text{ m/s})}{700 \times 10^{-9}\text{ m}}$$

$$= 2.84 \times 10^{-19}\text{ J} \times 6.242 \times 10^{18}\text{ eV/J} = 1.77\text{ eV},$$

y ΔE intervalo: 2.84×10^{-19} a 4.97×10^{-19} J(= 1.77 a 4.88 eV).

PROBLEMA 16.2

En el Ejemplo 16.2 se calculó un ángulo crítico de incidencia en el caso de la refracción de la luz al pasar de la sílice vítrea al aire. ¿Cuál sería el ángulo crítico si el aire fuera reemplazado por un ambiente acuoso (con $n = 1.333$)?

PROBLEMA 16.3

Con la fórmula de Fresnel, calcúlese la reflectancia de **(a)** una lámina de polipropileno y **(b)** una lámina de teflón ($n = 1.35$). (*Véase* el Ejemplo 16.3.)

PROBLEMA 16.4

¿Cuál es la reflectividad de un zafiro monocristalino, utilizado en general como material óptico y electrónico? (El zafiro es Al_2O_3 prácticamente puro.) (*Véase* el Ejemplo 16.4.)

PROBLEMA 16.5

La relación entre la energía del fotón y la longitud de onda se puso de manifiesto en el Ejemplo 16.5. Una regla útil para el cálculo es que E (en electronvoltios) $= K\lambda$, donde λ está expresada en nanómetros. ¿Cuál es el valor de K?

16.3. SISTEMAS Y DISPOSITIVOS ÓPTICOS

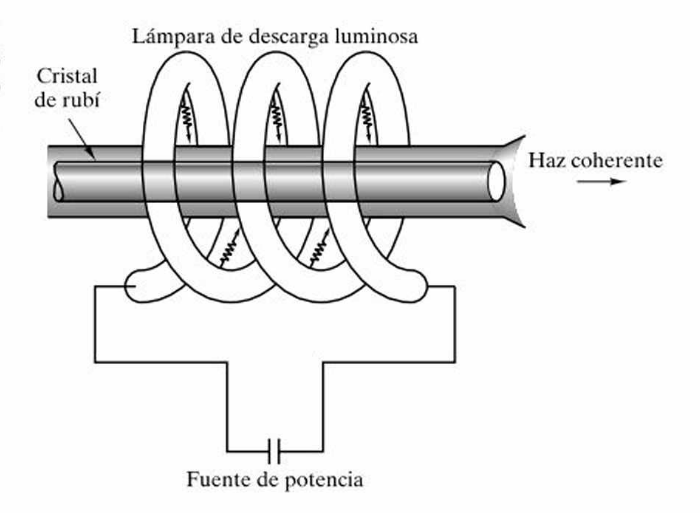
Se describen algunos sistemas y dispositivos que en las últimas décadas han pasado de ser descubrimientos de investigación a convertirse en componentes importantes de la tecnología moderna. La investigación en curso, activa sobre nuevos materiales ópticos, promete proporcionar nuevos progresos en las próximas décadas.

LÁSERES

En la Sección 16.2, la bombilla fluorescente fue dada como ejemplo de la luminiscencia. Esta fuente de luz tradicional se llama **incoherente**, porque las transiciones electrónicas que producen las ondas luminosas ocurren aleatoriamente, de modo que las ondas luminosas están desfasadas entre sí. Un descubrimiento importante al final de la década de los 50 fue la amplificación de luz por emisión estimulada de la radiación, llamada ahora por su acrónimo láser, que significa una fuente de luz coherente en la cual las ondas luminosas están en fase.

Varios tipos de láseres se han desarrollado, pero el principio de funcionamiento se puede demostrar con un dispositivo de estado sólido común. Un monocristal de Al_2O_3 se llama zafiro si es muy puro y rubí cuando contiene bastante Cr_2O_3 en solución sólida, que proporciona su color rojo característico, debido a los iones de Cr^{3+}. (Recuérdese la explicación del color en la Sección 16.2.) El láser del rubí se ilustra en la Figura 16.13. El rubí es iluminado por los fotones del flash del xenón, excitando los electrones del Cr^{3+} de su estado fundamental a estados excitados

Figura 16.13. Ilustración esquemática de un láser del rubí. (De R. M. Rose, L. A. Shepard y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronic Properties*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1966.)



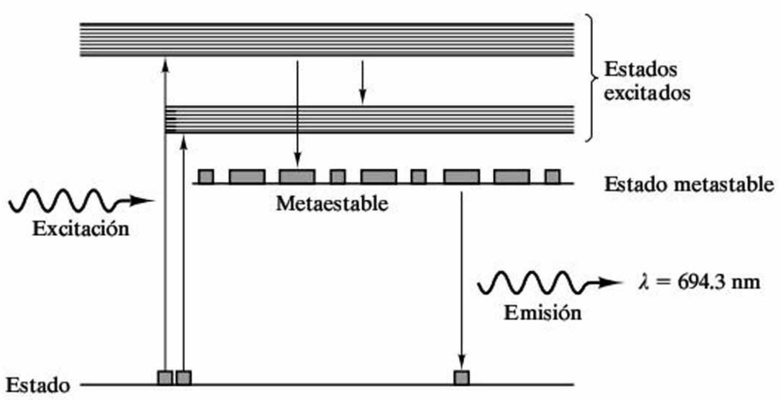


Figura 16.14. Ilustración esquemática del mecanismo de excitación y decaimiento de electrones en un ion de Cr^{3+} en un láser del rubí. Aunque un electrón en estado de tierra se puede promover a varios estados excitados, sólo el decaimiento final del metaestable al estado de tierra produce fotones del láser de la longitud de onda 694.3 nm. Un tiempo de residencia de hasta 3 ms en el estado metaestable permite que una gran cantidad de iones de Cr^{3+} emitan juntos, produciendo un pulso luminoso intenso. (De R. M. Rose, L. A. Shepard y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronic Properties*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1966.)

(Figura 16.14). Aunque algunos electrones pueden desexcitarse directamente de nuevo al estado fundamental, otros decaen a un estado metaestable, intermedio, según se dibuja en la Figura 16.14, donde pueden residir hasta 3 ms antes de decaerse al estado de tierra. La duración de 3 milisegundos es suficientemente larga para que varios iones de Cr^{3+} puedan permanecer en ese estado excitado metaestable simultáneamente. Entonces, un decaimiento espontáneo al estado de tierra de algunos de estos electrones produce la emisión del fotón que acciona una avalancha de emisiones de los electrones restantes en estado metaestable.

Un diagrama esquemático de la secuencia total de la amplificación de luz por emisión estimulada de radiación se muestra en la Figura 16.15. Obsérvese que un extremo del cristal de rubí cilíndrico está plateado completamente y el otro extremo está semiplateado. Los fotones se pueden emitir en todas las direcciones, pero aquellos que viajan casi paralelos al eje longitudinal del cristal de rubí son los que contribuyen al efecto láser. El rayo de luz se refleja hacia adelante y hacia atrás a lo largo de la barra, y su intensidad aumenta mientras se estimulan más emisiones. El resultado neto es un pulso de alta intensidad, coherente, y altamente enfocado de luz láser transmitido a través del extremo parcialmente plateado. La única longitud de onda (**monocromática**) que resulta es de 694.3 nm, en el final rojo del espectro visible.

Los semiconductores de onda continua como el arseniuro de galio pueden también hacer láseres útiles. En este caso, los fotones visibles se producen por la recombinación de electrones y huecos, como la producción de pares electrón-hueco por una tensión (Figura 15.9). La distancia entre bandas debe ser la apropiada para que la longitud de onda del fotón que resulta esté en la gama visible de 400 nm a 700 nm. La longitud de onda del fotón se puede determinar por la Ecuación 16.3, que da

$$\lambda = hc/E_g. \qquad \textbf{(16.8)}$$

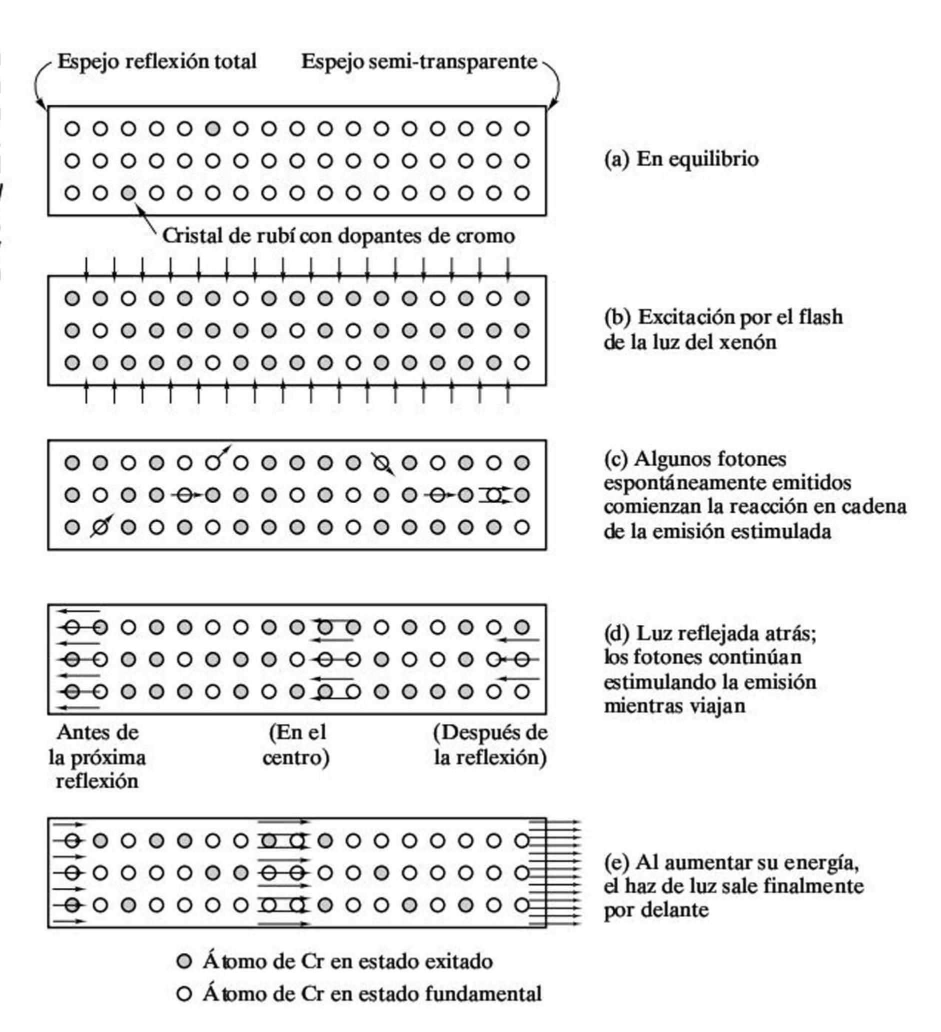


Figura 16.15. Ilustración esquemática de la emisión estimulada y de la amplificación de luz en un láser del rubí. (De R. M. Rose, L. A. Shepard y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronic Properties*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1966.)

La Tabla 16.4 resume los varios tipos de láseres comerciales. Se han construido láseres con centenares de materiales que daban emisiones en diversas longitudes de onda en laboratorios de todo el mundo. Los láseres comerciales suelen ser relativamente fáciles de funcionar, de alta potencia, y energéticamente eficientes (donde una conversión del 1 por ciento de la energía de la entrada en luz se considera buena). El material del láser puede ser un gas, un líquido, un vidrio o un sólido cristalino (aislante o semiconductor). La energía de los láseres continuos va de microvatios a 25 kilovatios, y incluso más de un megavatio en aplicaciones de defensa. Los láseres pulsados dan una potencia máxima mucho más alta, pero niveles comparables a los láseres continuos en energía. La mayoría de los láseres de gas y de estado sólido emiten un haz estrecho, con un ángulo de divergencia de aproximadamente un milirradián, aunque los láseres de semiconductor producen normalmente haces que se abren un ángulo de 20 a 40 grados. El principio del láser no se limita al espectro visible, y algunos láseres emiten la radiación en el infrarrojo, el ultravioleta, y también en la región de rayos X. Los láseres son fuentes de luz para los distintos sistemas de comunicación óptica. Debido a la naturaleza altamente

coherente del haz, los láseres se pueden utilizar para medidas de distancia de alta precisión. Los rayos láser enfocados pueden proporcionar calor local para el corte, la soldadura, e incluso los procedimientos quirúrgicos.

Tabla 16.4. Láseres comerciales importantes.

Láser	Longitud de onda (μm)	Tipo y potencia de salida
Gas		
He—Ne	0.5435-3.39	Continuo, 1-50 mW
Líquido		
Tintes	0.37-1.0	Continuo, hasta unos pocos watios
Tintes	0.32-1.0	Pulsado, decenas de watios
Vidrio		
Neodimio	1.061	Pulsado, hasta 100 W
Estado sólido		
Rubí	0.694	Pulsado, hasta unos pocos watios
Semiconductor		
InGaAsP	1.2-1.6	Continuo, hasta 100 mW

Fuente: Datos de J. Hecht, en *Electrical Engineering Handbook*, R. Dorf, Ed., CRC, Boca Raton, FL, 1993.

FIBRAS ÓPTICAS

Como se ha indicado en los Capítulos 11 a 14, la sustitución de metales por no metales se ha convertido en una cuestión central para los materiales estructurales. Un fenómeno similar ha ocurrido en el área de telecomunicaciones, aunque por distintas razones. La revolución en este campo ocurre con la transición del cable tradicional de metal a las fibras de vidrio ópticas (Figura 16.16). Aunque Alexander Graham Bell había transmitido palabras varios cientos de metros sobre un haz de luz poco después de su invención del teléfono, la tecnología no permitió el uso práctico de este concepto durante casi un siglo. La llave del resurgir de esta idea fue la invención del láser en 1960. Antes de 1970, investigadores de Corning con sus trabajos sobre fibra de vidrio habían desarrollado una **fibra óptica** con una pérdida de hasta sólo 20 dB/km, en una longitud de onda de 630 nm (dentro de la gama visible). A mediados de los años 80, las fibras de sílice habían sido desarrolladas con pérdidas de sólo 0.2 dB/km para longitudes de onda de 1.6 μm (en la gama infrarroja). Consecuentemente, las conversaciones de teléfono y cualquier otra forma de datos digitales se pueden transmitir como pulsos de la luz láser en vez de las señales eléctricas usadas en los cables de cobre. Las fibras de vidrio son ejemplos excelentes de los **materiales fotónicos**, en los cuales la transmisión de la señal ocurre por fotones, en vez de electrones como en los materiales eléctricos.

Cables de fibra de vidrio como el fotografiado en la Figura 16.16 fueron puestos en uso comercial por los sistemas de Bell a mediados de los años 70. El tamaño y coste reducido, asociado con una enorme capacidad de transmisión de datos, condujeron a un crecimiento rápido de la construcción de los sistemas de comuni-

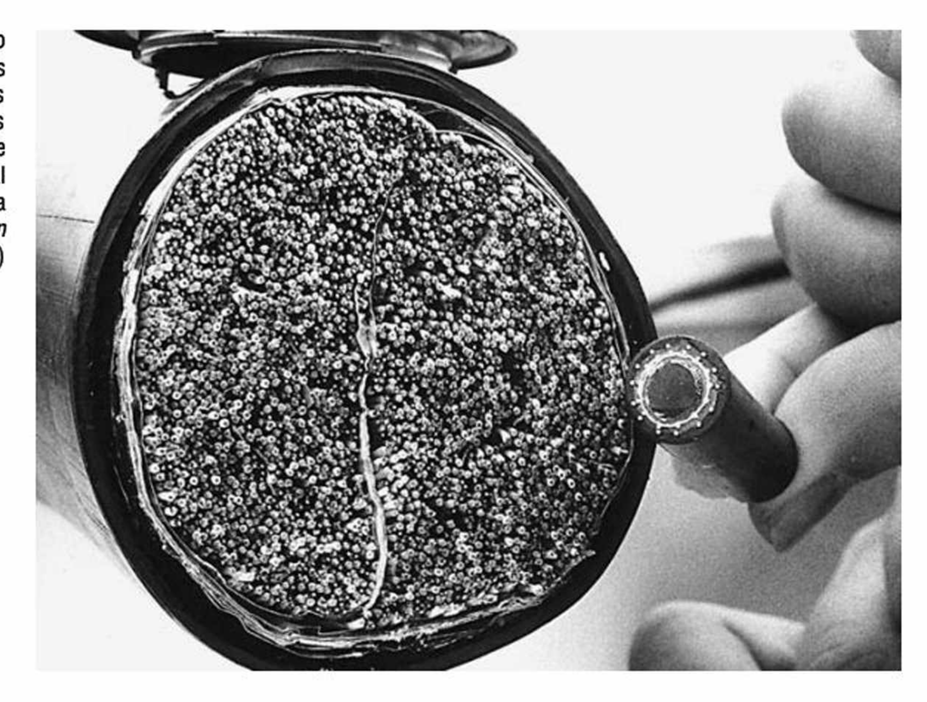


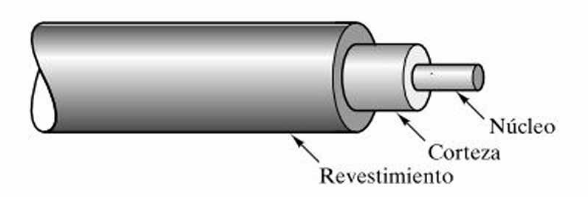
Figura 16.16. El cable pequeño a la derecha contiene 144 fibras de vidrio y puede llevar tres veces más de conversaciones telefónicas que el cable de alambre de cobre tradicional (mucho más grande) de la izquierda. (Cortesía del *San Francisco Examiner*.)

cación óptica. Ahora todas las telecomunicaciones se transmiten de esta manera. Billones de bits por segundo se pueden transmitir por una fibra óptica, que significan miles de llamadas telefónicas.

Como se vio en el Ejemplo 16.2, la luz se transmite por la fibra óptica con gran eficacia debido a la reflexión interna total, sin pérdidas por refracción al medio exterior. Este hecho es una consecuencia directa del ángulo de incidencia crítico para la luz que pasa de un medio de alto índice de refracción a un medio de bajo índice de refracción. Por cuestiones prácticas, las fibras ópticas comerciales no son vidrio desnudo. La fibra de vidrio está formada por núcleo y corteza, que a su vez va protegida por un revestimiento (Figura 16.17). Las señales de pulso de luz viajan a lo largo del núcleo. La corteza tiene un índice de refracción más bajo, proporcionando el fenómeno de la reflexión interna total similar al Ejemplo 16.2, aunque el ángulo crítico será más grande porque el índice de refracción de la corteza es mucho más cercano al del núcleo que al aire. El revestimiento protege al núcleo y corteza contra el daño ambiental.

El núcleo se hace con un vidrio de de sílice de gran pureza, con un diámetro entre 5 μm y 100 μm. La Figura 16.18 muestra las tres configuraciones comunes para las fibras ópticas comerciales. La Figura 16.18a muestra la **fibra step-index**, que tiene un núcleo grande (100 μm) y un cambio brusco en índice de refracción

Figura 16.17. Ilustración esquemática del diseño coaxial de fibras ópticas comerciales.



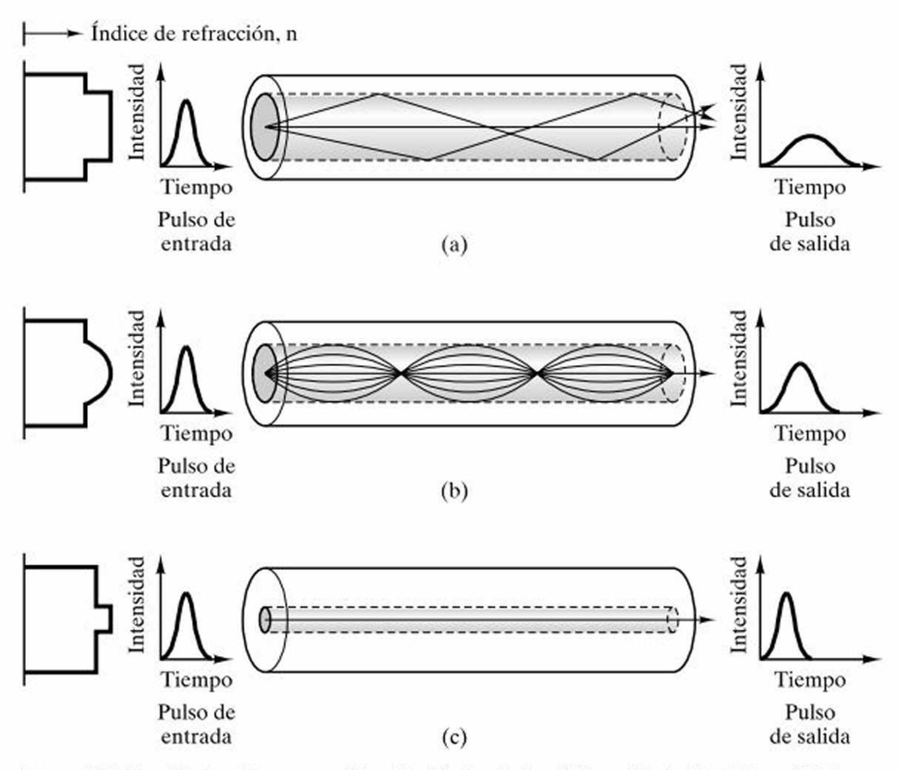


Figura 16.18. Ilustración esquemática de (a) step-index, (b) gradiente de índice y (c) de fibra óptica monomodo.

en la interfaz de núcleo-corteza. Los rayos de luz siguen distintas trayectorias en zigzag a lo largo del núcleo empleando distintos tiempos en recorrer la fibra entera. Este fenómeno conduce a un ensanchamiento del pulso luminoso y limita el número de los pulsos que se pueden transmitir por segundo. Este tipo de fibra es más apropiado para las distancias relativamente pequeñas de transmisión, por ejemplo en endoscopios médicos.

La Figura 16.18b muestra la **fibra con gradiente de índice**, en la cual una variación parabólica en índice de refracción dentro del núcleo (producida por las adiciones sistemáticas de otros componentes del vidrio como B_2O_3 y GeO_2 al vidrio de sílice) genera trayectorias helicoidales en lugar de en zigzag. Las distintas trayectorias llegan al receptor casi al mismo tiempo que el haz que va por el eje de la fibra. (Nótese que la trayectoria del eje de la fibra es más corta, pero más lenta, debido al mayor índice de refracción del centro.) El pulso digital entonces se distorsiona menos, permitiendo una densidad más alta de la transmisión de información. Estas fibras se utilizan extensamente para las redes de área local.

La Figura 16.18c muestra la **fibra monomodo**, con una núcleo estrecho (entre 5 μm y 8 μm) donde la luz viaja paralela al eje de la fibra, con poca distorsión del pulso digital. Las fibras donde el núcleo es de mayor diámetro, como la step-index y la de gradiente, se llaman multimodo. Se utilizan millones de kilómetros de fibras monomodo en redes de televisión por cable y de telefonía.

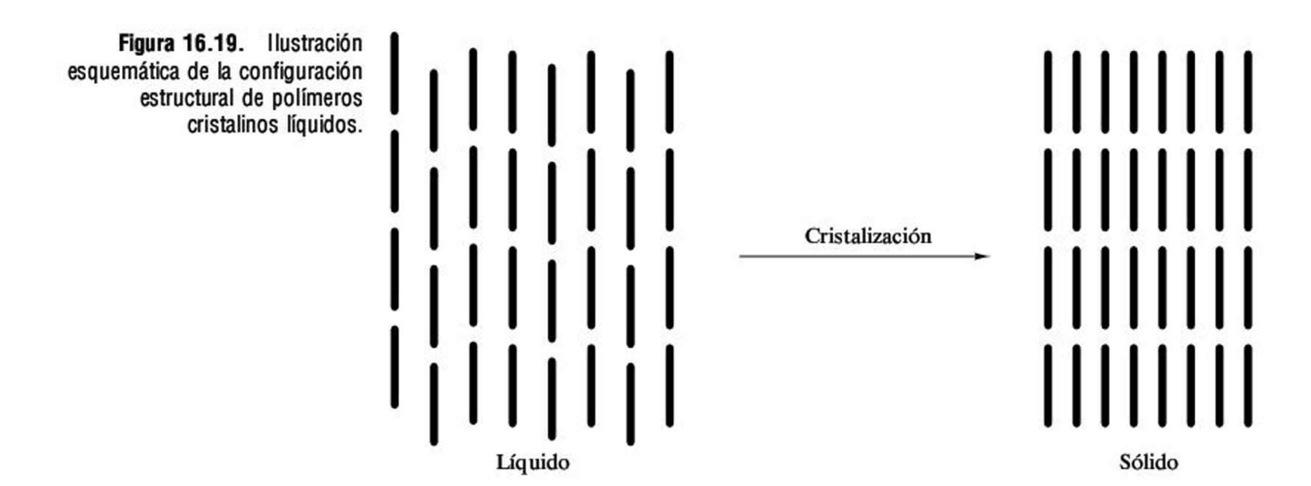


Figura 16.19. Ilustración esquemática de la configuración estructural de polímeros cristalinos líquidos.

PANTALLAS DE CRISTAL LÍQUIDO

Los polímeros de cristal líquido caen fuera de la clasificación convencional de estructuras cristalinas y amorfas. La Figura 16.19 ilustra su carácter singular. Integrado por moléculas con forma de barras extendidas y rígidas, las moléculas de cristal líquido se mantienen alineadas incluso en estado líquido. Después de la solidificación, la alineación molecular se conserva junto con las estructuras del dominio que tienen espaciamientos intermoleculares característicos. El uso principal de estos polímeros singulares está en las **pantallas de cristal líquido** (LCD), empleadas en indicadores digitales, especialmente en los relojes digitales y las calculadoras portátiles. Para ello, una película de cristal líquido se intercala entre dos hojas de vidrio (cubierto con una película transparente eléctricamente conductora). Los caracteres de letras y números están grabados en el vidrio superior, y aplicando voltaje se altera la orientación de las moléculas, lo que oscurece el material y hace visible el carácter.

FOTOCONDUCTORES

En la Figura 15.9, se vio que la energía térmica puede promover electrones en semiconductores de la banda de la valencia a la banda de conducción, creando un electrón de conducción y un hueco en la banda de valencia. Otras formas de energía pueden también provocar la promoción del electrón. Cuando un semiconductor es bombardeado por luz con energías del fotón iguales o mayores que la anchura de gap, se produce un par electrón-hueco por cada fotón (Figura 16.20). Estos **fotoconductores** se emplean en los fotómetros fotográficos. La corriente generada es una función directa de la intensidad de luz del incidente (número de fotones). Los láseres semiconductores tales como GaAs, visto anteriormente, utilizan el principio de la promoción del electrón por luz, pero dependen de la recombinación de los pares del electrón-hueco para producir los fotones del láser. El sulfuro del cadmio, CdS, se utiliza extensamente en fotómetros fotográficos.

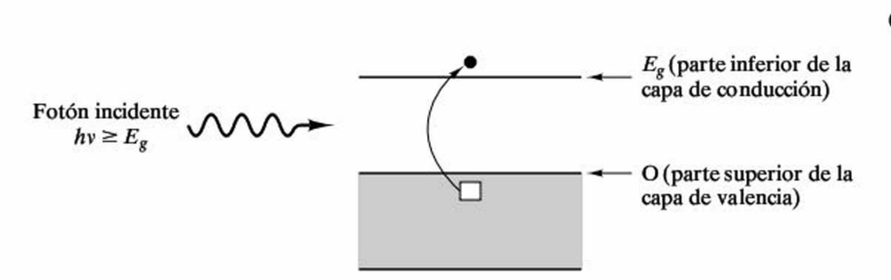


Figura 16.20. Ilustración esquemática de la fotoconducción.

EJEMPLO 16.6

Para un láser de semiconductor GaAs, calcular la longitud de onda del fotón que corresponde a la distancia de bandas del GaAs dado en la Tabla 15.5.

SOLUCIÓN

Usando la Ecuación 16.8 y la distancia de bandas del GaAs de la Tabla 15.5, se tiene

$$\lambda = hc/E_g = ([0.663 \times 10^{-33}\ \text{J} \cdot \text{s}][0.300 \times 10^{9}\ \text{m/s}]/[1.47\ \text{eV}])$$
$$\times (6.242 \times 10^{18}\ \text{eV/J}) = 844 \times 10^{-9}\ \text{m} = 844\ \text{nm}.$$

Nota. Esta longitud de onda está en la región infrarroja del espectro electromagnético. Las variaciones en la temperatura y la composición química del semiconductor se pueden utilizar para aumentar la distancia de bandas, reduciendo la longitud de onda a la región luminosa visible.

EJEMPLO 16.7

Respecto del Ejemplo 16.2, calcúlese el ángulo de la incidencia crítico en una fibra del step-index para un rayo de luz que va del núcleo de la fibra de vidrio (con $n = 1.470$) a la corteza (con $n = 1.460$).

SOLUCIÓN

En este caso, la Ecuación 16.4 tiene la forma

$$\frac{\text{sen}\,\theta_i}{\text{sen}\,\theta_r} = \frac{v_{\text{núcleo}}}{v_{\text{corteza}}} = \frac{n_{\text{corteza}}}{n_{\text{núcleo}}}.$$

En la condición crítica,

$$\frac{\text{sen}\,\theta_c}{\text{sen}\,90^\circ} = \frac{n_{\text{corteza}}}{n_{\text{núcleo}}}$$

o

$$\theta_c = \text{arcsen}\,\frac{n_{\text{corteza}}}{n_{\text{corazón}}} = \text{arcsen}\left(\frac{1.460}{1.479}\right) = 83.3^\circ.$$

EJEMPLO 16.8

Calcúlese la longitud de onda máxima del fotón necesaria para producir un par electron-hueco en el fotoconductor, CdS, usando la distancia de bandas de la energía que se da en la Tabla 15.5.

SOLUCIÓN

Como en el Ejemplo 16.6, se puede relacionar el gap y la longitud de onda usando la Ecuación 16.8. Combinando con la distancia de bandas de la Tabla 15.5, se tiene:

$$\lambda = hc/E_g = ([0.663 \times 10^{-33}\ \text{J} \cdot \text{s}][0.300 \times 10^{9}\ \text{m/s}]/[2.59\ \text{eV}])$$
$$\times (6.242 \times 10^{18}\ \text{eV/J}) = 479 \times 10^{-9}\ \text{m} = 479\ \text{nm}.$$

PROBLEMA 16.6

Según lo observado en el Ejemplo 16.6, la distancia de bandas de semiconductores es una función de la composición. Añadiendo GaP al GaAs, la distancia de bandas se puede aumentar hasta 1.78 eV. Calcúlese la longitud de onda del fotón del láser que corresponde a este boquete más grande de la venda.

PROBLEMA 16.7

En el Ejemplo 16.7, se obtuvo el ángulo de la incidencia crítico para un rayo luminoso que va del núcleo de la fibra de vidrio a su corteza. Calcúlese el ángulo de la incidencia crítico para un diseño unimodal de la fibra en el cual el índice de refracción del núcleo sea $n = 1.460$ y en la corteza un índice de refracción muy levemente más pequeño, $n = 1.458$.

PROBLEMA 16.8

Repítase el cálculo de la longitud de onda del Ejemplo 16.8 para un fotoconductor de ZnSe con una distancia de bandas de 2.67 eV.

RESUMEN

Las aplicaciones en ingeniería de muchos materiales depende de su comportamiento óptico, en la parte de la luz visible del espectro electromagnético (longitud de onda entre 400 y 700 nm) o en el ultravioleta adyacente o regiones infrarrojas. Muchas propiedades ópticas se explican de forma sencilla por el modo en que la luz visible interactúa con el vidrio común, aunque estas características se aplican igualmente a las cerámicas cristalinas y a los polímeros orgánicos. El índice de refracción (n) tiene un efecto fuerte en el aspecto subjetivo de un sólido transparente, y n se relaciona con la reflexión de la superficie por la fórmula de Fresnel. La aspereza superficial determina las cantidades relativas de reflexión especular y difusa. La transparencia está limitada por la naturaleza de los poros o de las partículas de una segunda fase, que sirven como centros de dispersión. El color se produce por la absorción selectiva de ciertas gamas de longitud de onda en el espectro

visible. La luminiscencia, como el color, es un resultado de la absorción del fotón, en este caso con reemisión de fotones de luz visible. La reemisión rápida se llama fluorescencia, y, para tiempos más largos, el fenómeno se llama fosforescencia. La conductividad eléctrica de metales provoca su opacidad y reflectividad características. Una cierta dependencia de la longitud de onda con la reflectividad da al metal un color característico.

En décadas recientes, varios materiales ópticos han pasado de ser curiosidades del laboratorio a ser componentes importantes de la tecnología moderna. Un ejemplo es el láser, que puede proporcionar un rayo de luz de alta intensidad, coherente, monocromático y altamente enfocado. Los láseres se utilizan extensamente en muchos productos, desde sistemas de comunicación óptica a utensilios quirúrgicos. Las fibras ópticas, que proporcionan la transmisión con bajas pérdidas de señales luminosas digitales, son ejemplos excelentes de materiales fotónicos. Varios diseños de fibra se utilizan para una gama de usos, incluyendo virtualmente todas las telecomunicaciones modernas. Los indicadores de cristal líquido se usan extensamente en relojes digitales y calculadoras portátiles, y son el resultado de nuevos sistemas poliméricos que caen fuera de las definiciones convencionales de materiales cristalinos. Los fotoconductores, tales como fotómetros fotográficos, son semiconductores en los cuales los pares conductores electrón-hueco son producidos por la exposición a los fotones de la luz.

TÉRMINOS CLAVE

brillo
coherente
color
colorante
diagrama polar
electroluminiscencia
fibra monomodo
fibra óptica
fluorescencia
fórmula de Fresnel
fosforescencia
fotoconductor
fotoluminiscencia
fotón
incoherente
índice de refracción
láser
ley del coseno
luminiscencia
luz visible
material fotónico
monocromático
opacidad
pantalla de cristal líquido
pigmento
reflectancia
reflexión difusa
reflexión especular
tinte
transparencia

REFERENCIAS

Doremus, R. H., *Glass Science*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1994.

Dorf, R. C., *Electrical Engineering Handbook*, 2nd ed., CRC, Boca Raton, FL, 2000.

Kingery, W. D., H. K. Bowen y **D. R. Uhlmann,** *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1976.

Marca, H. F., *et al.*, Eds., *Encyclopedia of Polymers Science and Engineering*, 2nd ed., Vols. 1-7, Index Vol., Supplementary Vol., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1985-1989.

PROBLEMAS

Sección 16.1 • Luz visible

16.1. Un láser del rubí produce un haz de fotones monocromáticos con una longitud de onda de 694.3 nm. Calcúlese **(a)** la frecuencia correspondiente del fotón y **(b)** la energía del fotón.

16.2. Dado que la permeabilidad magnética del vacío es $4\pi \times 10^{-7}$ N/A^2, utilícense las constantes y los factores de la conversión del Apéndice 3 para probar la calidad de la Ecuación 16.1.

Sección 16.2 • Propiedades ópticas

16.3. ¿En qué porcentaje se diferencia el ángulo crítico de incidencia en un vidrio de plomo ($n = 1.7$) de un vidrio ordinario?

16.4. ¿Cuál sería el ángulo de incidencia crítico para la transmisión luminosa de Al_2O_3 a vidrio?

• **16.5.** **(a)** Considérese una ortoclasa translúcida de cerámica con una capa fina de vidrio de ortoclasa (esmalte). ¿Cuál es el ángulo de la incidencia máximo en la interfaz para asegurarse de que un observador puede ver cualquier luz visible transmitida a través del producto (en una atmósfera del aire)? (Considérese solamente la transmisión especular con la cerámica.) **(b)** ¿Cambia la respuesta anterior si la capa del esmalte se elimina? Explíquese brevemente. **(c)** ¿Cambia la respuesta (a) si el producto era un vidrio del ortoclasa con una capa translúcida fina de ortoclasa cristalizado? Explíquese brevemente.

16.6. ¿En qué porcentaje se diferencia la reflectancia en un vidrio de plomo ($n = 1.7$) de un vidrio ordinario?

16.7. El vidrio de sílice se define con frecuencia e incorrectamente como cuarzo. Este error proviene de emplear la expresión cuarzo fundido, que describió la técnica original de hacer el vidrio de sílice derritiendo el polvo del cuarzo. ¿Cuál es el error en porcentaje al calcular la reflexión del vidrio de sílice usando el índice de refracción del cuarzo?

16.8. Para un disco de Al_2O_3 usado en un dispositivo óptico de precisión, calcúlense **(a)** el ángulo de la refracción para un ángulo de incidencia desde el aire de 30° y **(b)** la fracción de la luz transmitida en el Al_2O_3 a ese ángulo.

16.9. Calcúlese el ángulo de la incidencia crítico para la interfaz del aire-nilon 66.

16.10. Calcúlese el ángulo crítico con agua ($n = 1.333$) en vez de aire en el Problema 16.9.

16.11. Se verá en el Capítulo 19 que los polímeros pueden ser dañados por luz ultravioleta. Calcúlese la longitud de onda de la luz ultravioleta necesaria para romper el enlace sencillo C—C. (Las energías en enlace se dan en la Tabla 2.2.)

16.12. Repítase el Problema 16.11 para enlace doble C═C.

16.13. La longitud de onda más corta del espectro visible da fotones de mayor energía. ¿Cuántas veces mayor es la energía del fotón CuK_α usado en la Sección 3.7 para el análisis de la estructura cristalina? (*Véase* Ejemplo 16.5.)

16.14. La longitud de onda más larga del espectro visible da fotones de menor energía. ¿Cuántas veces mayor es esta energía que la de un fotón típico de la microonda con una longitud de onda de 10^7 nm?

16.15. Compárese la energía de un fotón ($\lambda = 700$ nm) del visible rojo con un fotón de la luz infrarroja ($\lambda = 5$ μm).

16.16. ¿Qué gama de las energías del fotón se absorbe en el vidrio azul de la Figura 16.10?

Sección 16.3 • Sistemas y dispositivos ópticos

16.17. Según lo visto en el Ejemplo 16.6, la distancia de bandas de semiconductores es una función de la temperatura. Calcúlese la longitud de onda del fotón del láser que corresponde a la distancia de bandas del GaAs a la temperatura de nitrógeno líquido (77 K), $E_g = 1.508$ eV.

16.18. En el Problema 16.6, se indicó que los cambios en la composición química sirven para cambiar la longitud de onda emitida del fotón del láser. Como cuestión práctica, el GaAs y el GaP son solubles en todas las proporciones, y la distancia de bandas de la aleación aumenta casi linealmente con las adiciones molares del GaP. La distancia de bandas del GaP puro es de 2.25 eV. Calcúlese la fracción molar del GaP requerida para producir una distancia de bandas de 1.78 eV.

16.19. Para una fibra unimodal con núcleo de índice de refracción $n = 1.460$, ¿cuánto tiempo tardará un pulso

luminoso en viajar una longitud de 1 kilómetro a lo largo de una línea de cable de televisión?

16.20. Con una fibra de step-index con núcleo de índice de refracción $n = 1.470$, ¿cuánto tiempo tardará un pulso luminoso en viajar una longitud de 1 metro en un endoscopio usado para examinar el estómago de un paciente?

16.21. ¿Para qué gama de longitudes de onda luminosas visibles ZnTe, con una distancia de bandas de 2.26 eV, sería un fotoconductor?

16.22. Repítase el Problema 16.21 para CdTe, que tiene una distancia de bandas de 1.50 eV.

Capítulo 17

Semiconductores

17.1. **Semiconductores elementales intrínsecos**
17.2. **Semiconductores elementales extrínsecos**
Semiconductores tipo *n*
Semiconductores tipo *p*
17.3. **Compuestos semiconductores**
17.4. **Semiconductores amorfos**
17.5. **Procesado de semiconductores**
17.6. **Dispositivos semiconductores**

En la Parte II de este libro se describieron cuatro categorías de materiales estructurales. En el Capítulo 15 se identificó un quinto tipo de materiales de ingeniería, los semiconductores, importantes, más que por sus aplicaciones mecánicas, por sus aplicaciones eléctricas. En dicho capítulo, se introdujo la naturaleza de los semiconductores mediante la descripción de los *semiconductores elementales intrínsecos*, como el silicio puro. En este capítulo se amplía la explicación a fin de incluir otros materiales semiconductores. Se verán los *semiconductores elementales extrínsecos*, como el silicio «dopado» con una pequeña cantidad de boro. La naturaleza de la impureza agregada determina la naturaleza de la semiconducción, ya sea del tipo *n* (con portadores de carga predominantemente negativos) o del tipo *p* (con portadores de carga predominantemente positivos). Los semiconductores elementales más importantes provienen del grupo IV A de la tabla periódica. Los *compuestos semiconductores* son similares a los cerámicos, y están formados por combinaciones de elementos cercanos al grupo IV A. Aunque la mayor parte de los semiconductores son cristales de alta calidad, se encuentran comercialmente disponibles algunos *semiconductores amorfos*. Éste es un texto sobre materiales, no sobre electrónica, pero para poder apreciar mejor las aplicaciones de los semiconductores, se hará una breve descripción de los dispositivos semiconductores. También se describirán las principales propiedades eléctricas.

17.1. SEMICONDUCTORES ELEMENTALES INTRÍNSECOS

Algunos elementos de la tabla periódica tienen valores intermedios de conductividad en comparación con los metales, de alta conductividad, y los aislantes, de baja conductividad (cerámicos, vidrios y polímeros). Los principios de esta **semiconducción intrínseca**, inherente a los sólidos elementales (libres de impurezas), se establecieron en el Capítulo 15. Para resumir, la conductividad (σ) de un sólido es la suma de las contribuciones de los portadores de carga positivos y negativos,

$$\sigma = n_n q_n \mu_n + n_p q_p \mu_p, \qquad \textbf{(15.6)}$$

donde n es la densidad de carga, q es la carga de un solo portador y μ es la movilidad del portador. Los subíndices n y p hacen referencia a portadores negativos y positivos, respectivamente. Para un sólido como el silicio puro, la conducción es el resultado de la promoción térmica de los electrones desde una banda de valencia llena a una banda de conducción vacía. Debido a que la densidad de los **electrones de conducción** (n_n) es idéntica a la densidad de los huecos electrónicos (n_p), se puede escribir de nuevo la Ecuación 15.6 de la siguiente manera:

$$\sigma = nq(\mu_e + \mu_h), \qquad \textbf{(15.14)}$$

donde n es ahora la densidad de electrones de conducción y los subíndices e y h se refieren a electrones y huecos, respectivamente. Este esquema general de la conducción es posible debido a la relativamente pequeña separación entre la banda de valencia y la de conducción en el silicio (*véase* la Figura 15.9).

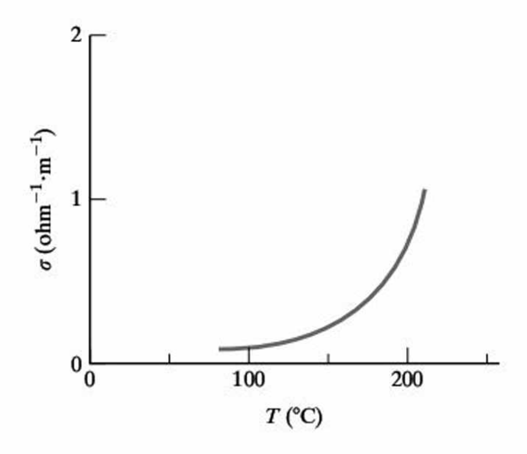


Figura 17.1. Variación de la conductividad eléctrica con la temperatura en un semiconductor de silicio. Contrasta con el comportamiento de los metales, mostrado en la Figura 15.10. (Este gráfico se base en los datos de la Tabla 17.1 utilizando las Ecuaciones 15.14 y 17.2.)

En la Sección 15.3 se vio cómo la conductividad de los conductores metálicos desciende al incrementarse la temperatura. En contraste, la conductividad de los semiconductores aumenta al aumentar la temperatura (Figura 17.1). La razón de esta tendencia opuesta puede apreciarse observando la Figura 15.9. El número de portadores de carga depende del solapamiento de las «colas» de las curvas de la función de Fermi con las bandas de valencia y de conducción. La Figura 17.2 muestra cómo al incrementarse la temperatura se inclina la función de Fermi, produciendo mayor solapamiento (y, por lo tanto, más portadores de carga). La naturaleza de σ (T) en los semiconductores proviene de la producción de los portadores de carga por activación térmica, que ilustran las Figuras 15.9 y 17.2. En este proceso, la densidad de portadores se incrementa exponencialmente con la temperatura; es decir,

$$n \propto e^{-E_g/2kT}, \tag{17.1}$$

donde E_g es la separación entre bandas, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Esta es otra consecuencia de la ley de Arrhenius (Sección 4.2). Se debe señalar que la Ecuación 17.1 difiere ligeramente de la forma general de la ley de Arrhenius que proporciona la Ecuación 5.1. Existe un factor 2 en el exponente de la Ecuación 17.1 que surge del hecho de que cada ascenso térmico de un electrón produce dos portadores de carga, un par electrón-hueco.

Regresando a la Ecuación 15.14, es evidente que σ (T) está determinada por la dependencia con la temperatura de μ_e y μ_h así como de n. Al igual que en los conductores metálicos, μ_e y μ_h disminuyen ligeramente al incrementarse la temperatura. Sin embargo, el crecimiento exponencial en n domina la dependencia general de σ con la temperatura, lo cual permite escribir

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2kT}, \tag{17.2}$$

donde σ_0 es una constante preexponencial del tipo asociado con la ley de Arrhenius (Sección 4.2). Al tomar el logaritmo de ambos lados de la Ecuación 17.2, se obtiene

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2k}\frac{1}{T}, \tag{17.3}$$

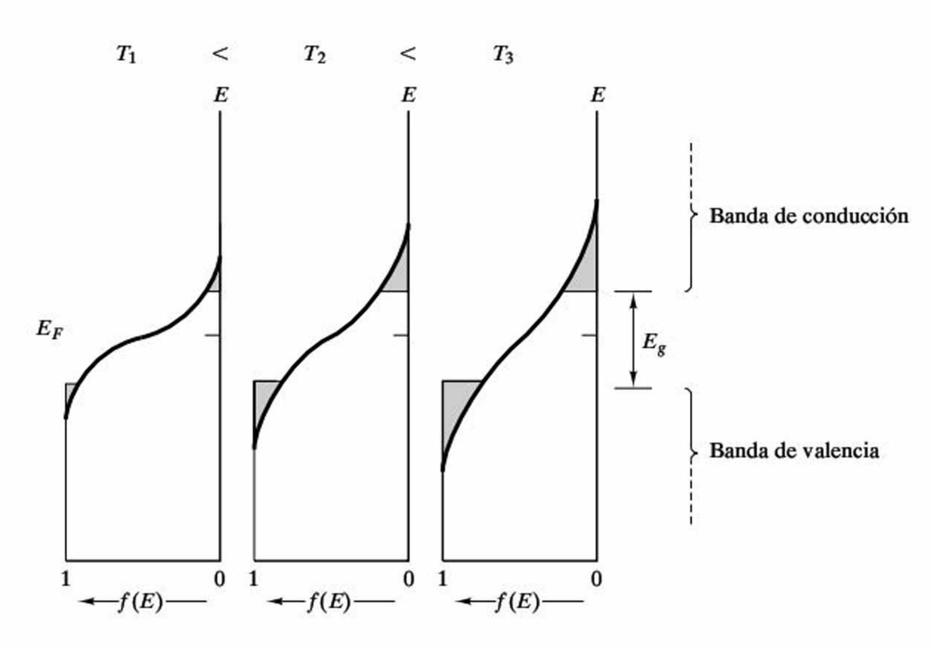


Figura 17.2. Ilustración esquemática de cómo, incrementando la temperatura, aumenta el solapamiento de la función de Fermi, $f(E)$, aumentando así el número de portadores de las bandas de conducción y valencia. (*Véase* también la Figura 15.9.)

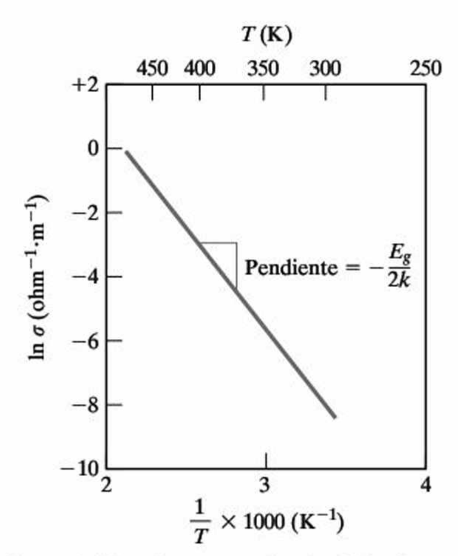


Figura 17.3. Representación tipo Arhenius de los datos de conductividad eléctrica del silicio dados en la Figura 17.1. La pendiente de la gráfica es $-E_g/2k$.

que indica que una gráfica semilogarítmica de $\ln \sigma$ frente a T^{-1} es una línea recta de pendiente $-E_g/2k$. La Figura 17.3 muestra esta linealidad al volver a representar gráficamente los datos de la Figura 17.1 en la gráfica de Arrhenius.

Los semiconductores elementales intrínsecos del grupo IV A de la tabla periódica son el silicio (Si), el germanio (Ge) y el estaño (Sn). Es, por tanto, una lista sorprendentemente simple, en la que no es necesario especificar niveles de impurezas, ya que estos materiales son preparados con un altísimo grado de pureza. El papel de las impurezas se abordará en la sección siguiente. Los tres materiales tienen valores pequeños de E_g. Aunque esta lista es pequeña, tiene una enorme importancia en la tecnología moderna. El silicio es a la industria electrónica lo que el acero es a las industrias de la construcción y los automóviles.

Algunos elementos cercanos al grupo IV A (por ejemplo, El B, del grupo III A, y el Te, del grupo VI A) son también semiconductores. Sin embargo, los ejemplos de mayor importancia comercial son el Si y el Ge del grupo IV A. El estaño gris (Sn) se transforma en estaño blanco a 13 ºC. La transformación de la estructura cúbica por una tetragonal cerca de la temperatura ambiente hace que el estaño gris no tenga una aplicación útil.

La Tabla 17.1 muestra los valores de la separación entre bandas de energía (E_g), la movilidad del electrón (μ_e), la movilidad del hueco electrónico (μ_h) y la densidad del electrón de conducción a temperatura ambiente (n) para dos semiconductores elementales intrínsecos.

Tabla 17.1. Propiedades eléctricas de algunos semiconductores intrínsecos elementales a temperatura ambiente (300 K).

Grupo	Semiconductor	E_g (eV)	μ_e [m²/(V·s)]	μ_h [m²/(V·s)]	$n_e(=n_h)$ (m^{-3})
IV A	Si	1.107	0.140	0.038	14×10^{15}
	Ge	0.66	0.364	0.190	23×10^{18}

Fuente: Datos de W. R. Runyan y S. B. Watelski, en *Handbook of Materials and Processes for Electronics*, C. A. Harper, Ed., McGraw-Hill Book Company, NY, 1970.

EJEMPLO 17.1

De cada 10^{14} átomos en silicio puro, 28 proporcionan un electrón de conducción. ¿Cuál será la densidad de electrones de conducción, n?

SOLUCIÓN

Primero, se calcula la densidad atómica utilizando los datos del Apéndice 1:

$$\rho_{\text{Si}} = 2.33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ con una masa atómica} = 28.09 \text{ uma},$$

o

$$\rho = 2.33 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 10^6 \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3} \times \frac{1 \text{ g}\cdot\text{átomo}}{28.09 \text{ g}} \times 0.6023 \times 10^{24} \frac{\text{átomos}}{\text{g}\cdot\text{átomo}}$$
$$= 50.0 \times 10^{27} \text{ átomos/m}^3.$$

Luego

$$n = \frac{28 \text{ electrones de conducción}}{10^{14} \text{ átomos}} \times 50.0 \times 10^{27} \text{ átomos/m}^3 = 14 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}.$$

Nota. Este ejemplo es el inverso del Ejemplo 15.13. El resultado de n aparece tanto en la Tabla 15.5 como en la 17.1.

EJEMPLO 17.2

Calcúlese la conductividad del germanio a 200 °C.

SOLUCIÓN

De la Ecuación 15.14,

$$\sigma = nq(\mu_e + \mu_h).$$

Utilizando los datos de la Tabla 15.5, resulta

$$\sigma_{300\,\text{K}} = (23 \times 10^{18} \text{ m}^{-3})(0.16 \times 10^{-18} \text{ C})(0.364 + 0.190) \text{ m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$$
$$= 2.04 \ \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}.$$

De la Ecuación 17.2,

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2kT}.$$

Para obtener σ_0,

$$\sigma_0 = \sigma e^{+E_g/2kT}.$$

De nuevo, utilizando los datos de la Tabla 15.5, se obtiene

$$\sigma_0 = (2.04\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}) e^{+(0.66\,\text{eV})/2(86.2 \times 10^{-6}\,\text{eV/K})(300\,\text{K})} = 7.11 \times 10^5\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}.$$

Luego

$$\sigma_{200\,°\text{C}} = (7.11 \times 10^5\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}) e^{-(0.66\,\text{eV})/2(86.2 \times 10^{-6}\,\text{eV/K})(473\,\text{K})} = 217\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}.$$

EJEMPLO 17.3

Se pide caracterizar un nuevo semiconductor. Si la conductividad a 20 °C es 250 $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, y a 100 °C es 1100 $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, ¿cuál será su separación entre bandas, E_g?

SOLUCIÓN

De la Ecuación 17.3,

$$\ln \sigma_{T_1} = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2k} \frac{1}{T_1} \quad \text{(a)}$$

y

$$\ln \sigma_{T_2} = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2k} \frac{1}{T_2} \quad \text{(b)}.$$

Restando (b) de (a) se obtiene

$$\ln \sigma_{T_1} - \ln \sigma_{T_2} = \ln \frac{\sigma_{T_1}}{\sigma_{T_2}} = -\frac{E_g}{2k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Luego

$$-\frac{E_g}{2k} = \frac{\ln(\sigma_{T_1}/\sigma_{T_2})}{1/T_1 - 1/T_2}$$

o

$$E_g = \frac{(2k)\ln(\sigma_{T_2}/\sigma_{T_1})}{1/T_1 - 1/T_2}.$$

Tomando $T_1 = 20\,°\text{C}$ (= 293 K) y $T_2 = 100\,°\text{C}$ (= 373 K), se obtiene

$$E_g = \frac{(2 \times 86.2 \times 10^{-6}\,\text{eV/K}) \ln(1100/250)}{\frac{1}{373}\,\text{K}^{-1} - \frac{1}{293}\,\text{K}^{-1}} = 0.349\ \text{eV}.$$

PROBLEMA 17.1

En el Ejemplo 17.1, se calculó la densidad de electrones de conducción en el silicio. El resultado concuerda con los datos de las Tablas 15.5 y 17.5. En el Problema 15.43, se calculó la fracción de átomos de germanio que, a temperatura ambiente, contribuyen con electrones de conducción. Hágase un cálculo similar para el germanio a 150 °C. (Prescíndase del efecto de expansión térmica del germanio.)

PROBLEMA 17.2

(a) Calcúlese la conductividad del germanio a 100 °C, y **(b)** y represéntese la conductividad desde los 27 a los 200 °C en un gráfico de Arrhenius similar al de la Figura 17.3. (*Véase* el Ejemplo 17.2.)

PROBLEMA 17.3

Al caracterizar un semiconductor en el Ejemplo 17.3, se calculó su separación entre bandas. Utilizando dicho resultado, calcúlese su conductividad a 50 °C.

17.2. SEMICONDUCTORES ELEMENTALES EXTRÍNSECOS

La semiconducción intrínseca es una propiedad de los materiales puros. La **semiconducción extrínseca** resulta de la adición de impurezas conocidas como **dopantes**, y al proceso de adición de estos componentes se lo llama *dopado*. El término *impureza* tiene aquí un sentido distinto del que se le dio en capítulos anteriores. Por ejemplo, muchas de las impurezas en aleaciones metálicas y cerámicas eran componentes que tenía el material en bruto. Las impurezas en los semiconductores son añadidas, cuidadosamente, después de que el material intrínseco ha sido preparado con un alto grado de pureza química. En el Capítulo 15 se mostró que la conductividad de los conductores metálicos es sensible a la composición de las aleaciones. Ahora se estudiará el efecto de la composición en los semiconductores. Hay dos tipos distintos de semiconducción extrínseca: (1) *tipo n*, en el cual predominan los portadores de carga negativa, y (2) *tipo p*, donde predominan los portadores de carga positiva. La filosofía que subyace entre la producción de cada tipo se ilustra en la Figura 17.4, donde se muestra una pequeña porción de la tabla periódica alrededor del silicio. El semiconductor intrínseco de silicio tiene cuatro electrones de valencia (en la capa exterior). El fósforo es un dopante *tipo n* porque tiene cinco electrones de valencia. El electrón extra puede fácilmente convertirse en un electrón de conducción (un portador de carga negativa). Por otra parte, el aluminio es un dopante *tipo p* porque tiene tres electrones de valencia. Esta deficiencia de un electrón (frente a los cuatro electrones de valencia del silicio) puede producir fácilmente un hueco electrónico (un portador positivo de carga).

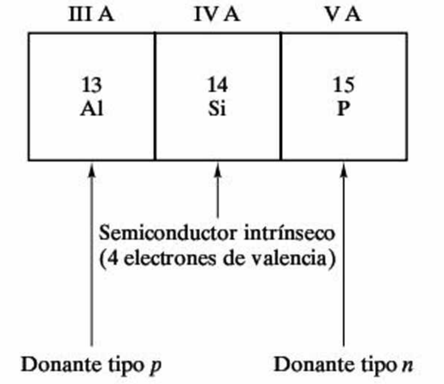


Figura 17.4. Sección reducida de la tabla periódica de los elementos. El silicio, en el grupo IV A, es un semiconductor intrínseco. Añadiendo una pequeña cantidad de fósforo, del grupo V A, se obtienen electrones extras (no necesarios para los enlaces con los átomos de silicio). Como resultado, el fósforo es un dopante tipo *n* (su adición produce portadores de carga negativa). De forma similar, el aluminio, del grupo III A, es un dopante de tipo *p* con una deficiencia de electrones de valencia, lo que conlleva la formación de portadores de carga positiva (huecos electrónicos).

SEMICONDUCTORES TIPO *n*

La adición de un átomo del grupo V A, como el fósforo, en solución sólida en un cristal de silicio del grupo IV A afecta a la estructura de la banda de energía del semiconductor. Cuatro de los cinco electrones de valencia en el átomo de fósforo se necesitan para enlazar con los cuatro átomos de silicio adyacentes en la estructura cúbica del diamante, de coordinación cuatro (*véase* la Sección 3.6). La Figura 17.5 muestra que el electrón extra, que no se necesita para el enlace, es relativamente inestable y produce un **nivel donante** (E_d) cerca de la banda de conducción. Como resultado, la barrera de energía que debe superarse para formar un electrón de conducción ($E_g - E_d$) es sustancialmente menor que en el material intrínseco (E_g). La posición relativa de la función de Fermi se muestra en la Figura 17.6. Debido a los electrones extras del proceso de dopado, el nivel de Fermi (E_F) se desplaza hacia arriba.

Ya que los electrones proporcionados por los átomos del grupo V A son en su mayor parte portadores de carga, la ecuación de la conductividad es la siguiente:

$$\sigma = nq\mu_e, \tag{17.4}$$

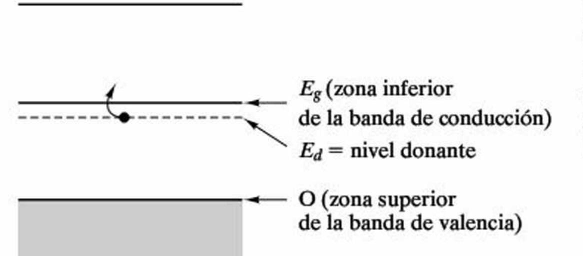
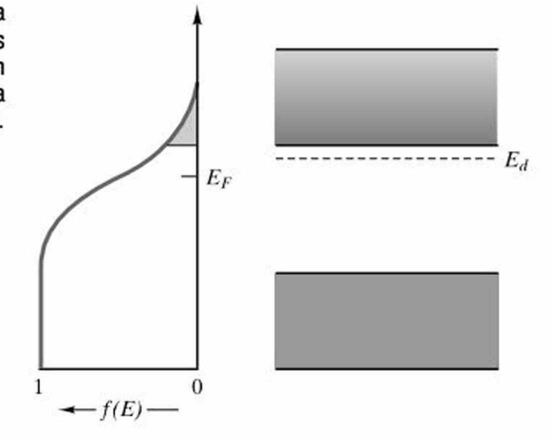


Figura 17.5. Estructura de bandas de energía de un semiconductor tipo *n*. Los electrones extras de un dopante del grupo V A producen un nivel donante (E_d) cerca de la banda de conducción. Esto ocasiona una fácil producción de electrones de conducción. Esta figura puede ser contrastada con la estructura de bandas de energía del semiconductor intrínseco de la Figura 15.9.

Figura 17.6. Comparación de la función de Fermi, $f(E)$, con la estructura de bandas de energía de un semiconductor tipo *n*. Los electrones extras desplazan el nivel de Fermi (E_F) hacia arriba en comparación con la Figura 15.9 (donde estaba en el centro de la separación entre bandas de energía en un semiconductor intrínseco).



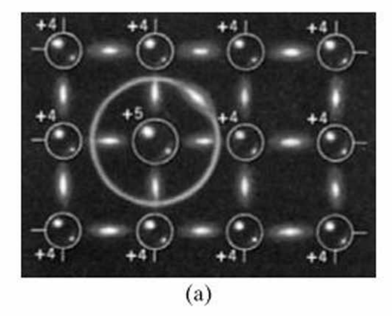
donde todos los términos fueron previamente definidos en la Ecuación 15.14, y donde n es el número de electrones debido a los átomos dopantes. En la Figura 17.7 se muestra un esquema de la producción de un electrón de conducción de un dopante del grupo V A. Esto se puede contrastar con el esquema de un semiconductor intrínseco que se ve en la Figura 15.27.

La semiconducción extrínseca es otro proceso que sigue la ley de Arrhenius. Para los **semiconductores tipo *n***, se puede escribir

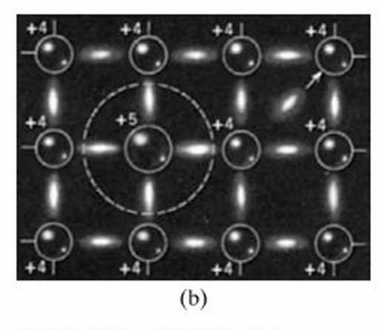
$$\sigma = \sigma_0 e^{-(E_g - E_d)/kT}, \qquad \textbf{(17.5)}$$

donde los diferentes términos de la Ecuación 17.2 se aplican de nuevo y E_d se define en la Figura 17.4. Se debe observar que no hay un factor de 2 en el exponente de la Ecuación 17.5 como lo había en la Ecuación 17.2. En la semiconducción extrínseca, la activación térmica produce un solo portador de carga frente a los dos portadores que se producen en la semiconducción intrínseca. En la Figura 17.8 se muestra un gráfica de Arrhenius para la Ecuación 17.5.

El intervalo de temperatura para la semiconducción extrínseca de tipo n es limitado. Los electrones de conducción proporcionados por los átomos del grupo V A son mucho más fáciles de producir térmicamente que los electrones de conducción a partir de un proceso intrínseco. Sin embargo, el número de electrones de conducción extrínseca puede no ser más grande que el número de átomos dopantes (un electrón de conducción por átomo dopante). Como resultado, la gráfica de Arrhenius de la Figura 17.8 tiene un límite superior correspondiente a la temperatura a la cual todos los posibles electrones extrínsecos han pasado a la banda de conducción. Esto se ilustra en la Figura 17.9, que representa las gráficas de la Ecuación 17.5 para el comportamiento extrínseco y de la Ecuación 17.2 para el comportamiento intrínseco. Se debe observar que el valor de σ_0 para cada región será diferente. A bajas temperaturas (valores grandes de $1/T$), domina el comportamiento extrínseco (Ecuación 17.5).



(a)



(b)

Figura 17.7. Esquema de la producción de un electrón de conducción en un semiconductor tipo *n*. (a) El electrón extra asociado al átomo del elemento del grupo V A puede fácilmente (b) escapar, convirtiéndose en un electrón de conducción, dejando un vacío en el nivel donante, asociado a los átomos de impurezas. Esto puede ser contrastado con la figura similar para un material intrínseco en la Figura 15.27. (De R. M. Rose, L. A. Shepard y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronic Properties*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1966.)

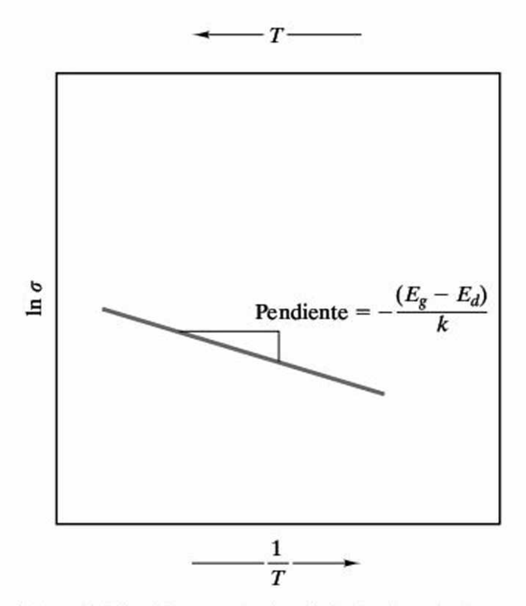


Figura 17.8. Representación de Arrhenius de la conductividad eléctrica de un semiconductor tipo *n*. Puede contrastarse con el gráfico equivalente de la Figura 17.3 para un material intrínseco.

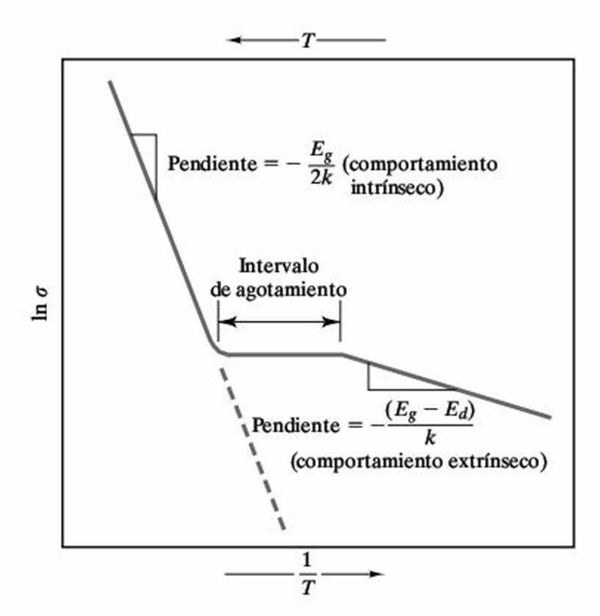


Figura 17.9. Representación de Arrhenius de la conductividad eléctrica de un semiconductor tipo *n* en un intervalo de temperaturas mayor que el mostrado en la Figura 17.8. A bajas temperaturas (alto $1/T$), el material es extrínseco. A altas temperaturas (bajo $1/T$), el material es intrínseco. El tramo central es el intervalo de agotamiento, en el cual todos las electrones extras han ascendido a la banda de conducción.

El **intervalo de agotamiento** es una meseta casi horizontal en la que el número de portadores de carga es fijo (=al número de átomos dopantes). La conductividad desciende ligeramente conforme se incrementa la temperatura (disminuye $1/T$) debido al incremento de la agitación térmica. Esto es comparable con el comportamiento de los metales, en los cuales el número de electrones de conducción es fijo, pero la movilidad desciende ligeramente con la temperatura (Sección 15.3). Conforme continúa elevándose la temperatura, la conductividad debida al material intrínseco (silicio puro) llega a ser más grande que la debida a los portadores de carga extrínsecos (Figura 17.9). El intervalo de agotamiento es un concepto útil para los ingenieros que desean minimizar la necesidad de compensar la temperatura en circuitos eléctricos. En este tramo, la conductividad es casi constante con la temperatura.

SEMICONDUCTORES TIPO *p*

Cuando un átomo del grupo III A, como el aluminio, se combina en una solución sólida con el silicio, tiene sólo tres electrones de valencia, es decir, uno menos de los necesarios para enlazar a los cuatro átomos de silicio adyacentes. La Figura 17.10 muestra que el resultado en la estructura de la banda de energía del silicio

Figura 17.10. Estructura de bandas de energía de un semiconductor tipo *p*. La falta de electrones de valencia del dopante del grupo III A produce un nivel aceptor (E_a) cerca de la banda de valencia. Los huecos electrónicos se producen como resultado del ascenso por energía térmica a través de la relativamente pequeña barrera de energía.

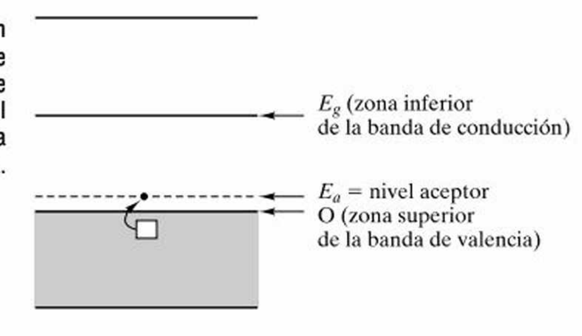
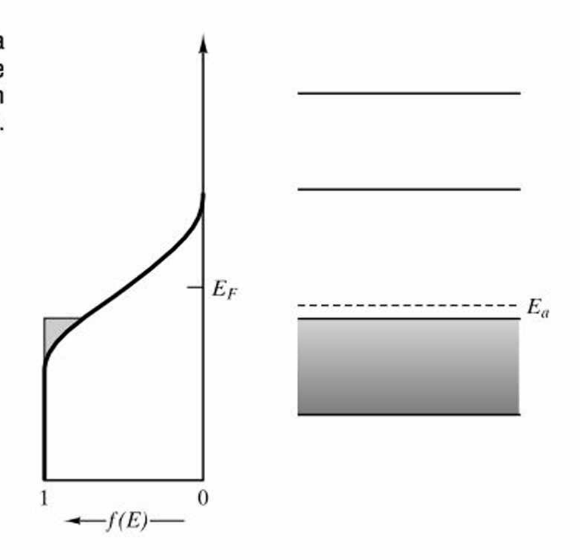


Figura 17.11. Comparación de la función de Fermi con la estructura de bandas de energía para un semiconductor tipo *p*. La deficiencia de electrones desplaza el nivel de Fermi hacia abajo, en comparación con la Figura 15.9.



es un **nivel aceptor** cerca de la banda de valencia. Un electrón de valencia del silicio puede ascender fácilmente, generando un hueco electrónico (un portador de carga positiva). Al igual que en el material tipo *n*, la barrera de energía para formar un portador de carga (E_a) es sustancialmente menor que en el material intrínseco (E_g). La posición relativa de la función de Fermi se desplaza hacia abajo en el material tipo *p* (Figura 17.11). La ecuación de la conductividad es

$$\sigma = nq\mu_h\,, \tag{17.6}$$

donde *n* es la densidad de huecos electrónicos. En la Figura 17.12 se muestra un esquema de la producción de un hueco electrónico mediante un dopante del grupo III A.

La ecuación de la ley de Arrhenius para los semiconductores tipo *p* es

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT}, \tag{17.7}$$

donde se aplican de nuevo los términos de la Ecuación 17.5 y E_a se define en la Figura 17.10. Como ocurría en la Ecuación 17.5, no hay un factor de 2 en el exponente debido a que se ve involucrado un solo portador de carga (positiva). La Fi-

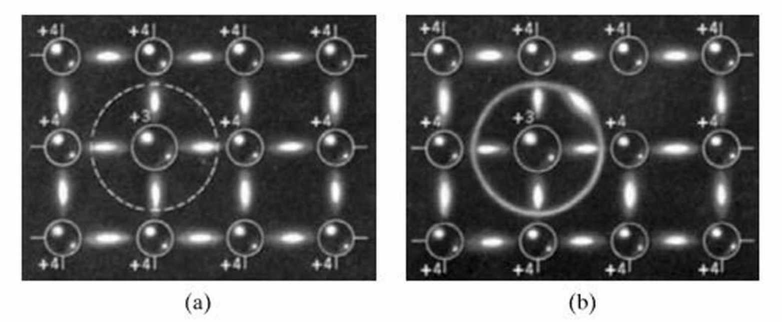


Figura 17.12. Esquema de la formación de un hueco electrónico en un semiconductor tipo *p*. (a) La deficiencia de electrones de valencia de los elementos del grupo III A crea un estado vacío, o hueco electrónico, orbitando alrededor del átomo aceptor. (b) El hueco electrónico se convierte en un portador de carga positiva cuando deja el átomo aceptor, dejando tras de sí un estado lleno en el aceptor. (Por supuesto, el movimiento de los huecos electrónicos se debe al movimiento cooperativo de los electrones.) (De R. M. Rose, L. A. Shepard y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronics Properties*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1966.)

gura 17.13 muestra la gráfica de Arrhenius del $\ln\sigma$ frente a $1/T$ para un material tipo *p*. Esto es bastante similar a la Figura 17.9 para los semiconductores tipo *n*. A la meseta en la conductividad entre las regiones extrínseca e intrínseca se la denomina **intervalo de saturación** para el comportamiento tipo *p*, en lugar de intervalo de agotamiento. La saturación se presenta cuando todos los niveles aceptores (= al número de átomos del grupo III A) han sido ocupados con electrones.

La similitud entre las Figuras 17.9 y 17.13 conlleva una cuestión obvia en cuanto a cómo se sabe si un determinado conductor es de tipo *n* o *p*. La distinción puede hacerse convenientemente mediante un clásico experimento conocido como medición del **efecto Hall**[1], ilustrado en la Figura 17.14. Se trata de una manifestación de la íntima relación entre el comportamiento eléctrico y magnético. En particular, un campo magnético aplicado perpendicularmente respecto a un flujo de corriente causa una deflexión lateral de los portadores de carga y consecuentemente se genera un voltaje a través del conductor. Para portadores de carga negativos (por ejemplo, electrones en metales o semiconductores tipo *n*), el voltaje Hall (V_H) es positivo (Figura 17.14a). Para portadores de carga positivos (por ejemplo, huecos electrónicos en un semiconductor tipo *p*), el voltaje de Hall es negativo (Figura 17.14b). El voltaje de Hall está dado por

$$V_H = \frac{R_H I H}{t}, \quad \textbf{(17.8)}$$

[1] Edwin Herbert Hall (1855-1938), físico estadounidsense. El descubrimiento más famoso de Hall, el efecto que aún lleva su nombre, fue la base de su tesis doctoral en 1880. Continuó siendo un investigador productivo durante su carrera como profesor de física, e incluso desarrolló una popular serie de experimentos de física para la escuela secundaria diseñados para ayudar a los estudiantes a preparar el examen de ingreso a la Universidad de Harvard, donde fue profesor.

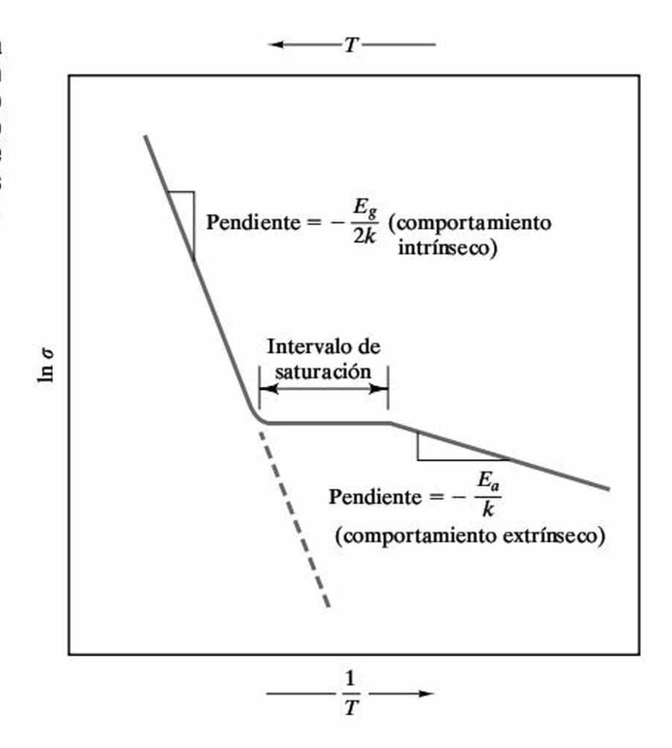


Figura 17.13. Representación tipo Arrhenius de la conductividad eléctrica de un semiconductor tipo *p* en un amplio intervalo de temperatura. Es muy similar al mostrado en la Figura 17.9. La zona entre el comportamiento intrínseco y el extrínseco se denomina intervalo de saturación y se corresponde con el instante en que todos los niveles aceptores han sido saturados o ocupados con electrones.

donde R_H es el coeficiente de Hall (indicativo de la magnitud y signo del efecto Hall); I, la corriente; H, la intensidad del campo magnético, y t, el espesor de la muestra. Algunos de los sistemas de semiconductores elementales extrínsecos empleados en la tecnología de estado sólido se incluyen en la Tabla 17.2. La Tabla 17.3 muestra los valores del nivel donante relativo a la separación entre bandas ($E_g - E_d$) y del nivel aceptor (E_a) para diversos donantes tipo *n* y tipo *p*, respectivamente.

Tabla 17.2. Semiconductores elementales extrínsecos.

Elemento	Dopante	Grupo de la tabla periódica del dopante	Máxima solubilidad sólida del dopante (átomos/m^3)
Si	B	III A	600×10^{24}
	Al	III A	20×10^{24}
	Ga	III A	40×10^{24}
	P	V A	1000×10^{24}
	As	V A	2000×10^{24}
	Sb	V A	70×10^{24}
Ge	Al	III A	400×10^{24}
	Ga	III A	500×10^{24}
	In	III A	4×10^{24}
	As	V A	80×10^{24}
	Sb	V A	10×10^{24}

Fuente: Datos de W. R. Runyan y S. B. Watelski, en *Handbook of Materials and Processes for Electronics*, C. A. Harper, Ed., McGraw-Hill Book Company, NY, 1970.

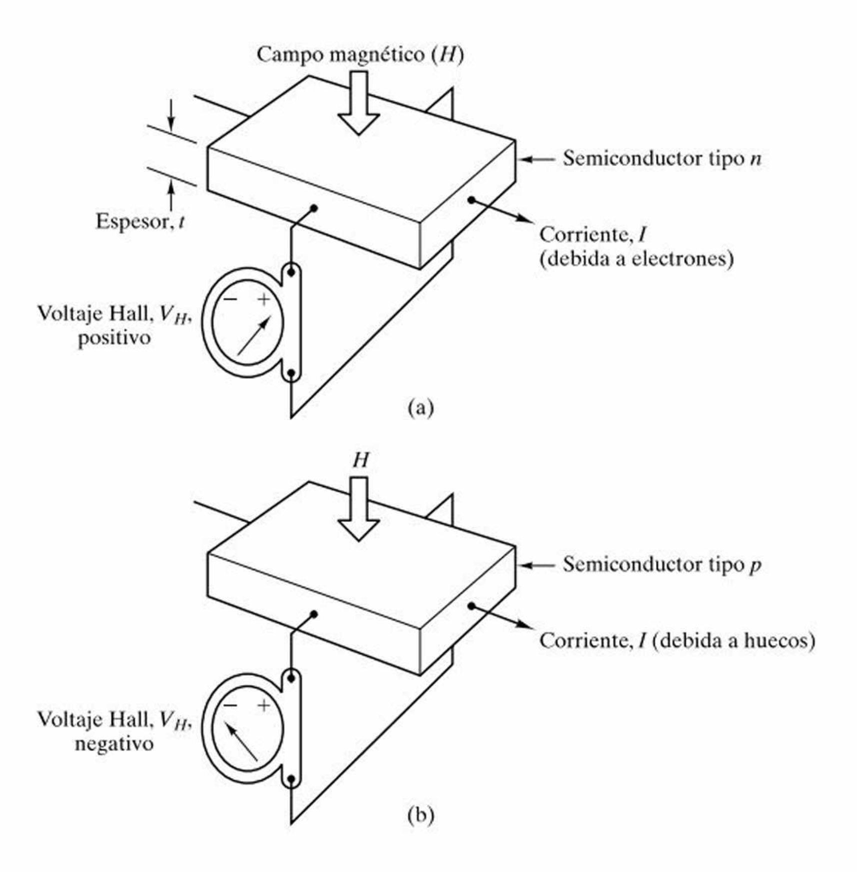


Figura 17.14. La aplicación de un campo magnético (de intensidad *H*), perpendicular a la corriente, *I*, ocasiona una deflexión lateral de los portadores de carga y, como resultado, un voltaje, V_H. Este fenómeno es conocido como efecto Hall. El voltaje de Hall está dado por la Ecuación 17.8. Para (a) un semiconductor tipo *n*, el voltaje de Hall es positivo. Para (b) un semiconductor tipo *p*, el voltaje de Hall es negativo.

Es conveniente hacer una observación final acerca de la comparación entre semiconductores y metales. Los efectos de la composición y la temperatura en los semiconductores son contrarios a los de los metales. Para los metales, pequeñas adiciones de impurezas disminuyen la conductividad [*véase* la Figura 15.17, en la que se mostró que $\rho(= 1/\sigma)$ se incrementa con los niveles de aleantes]. De forma similar, los incrementos de temperatura disminuyen la conductividad (*véase* la Figura 15.10). Ambos efectos se deben a las reducciones en la movilidad del electrón como resultado de las reducciones en el orden cristalográfico. Se ha visto que en los semiconductores el incremento de temperatura y las impurezas apropiadas aumentan la conductividad. Ambos efectos se describen mediante el modelo de banda de energía y la ley de Arrhenius.

EJEMPLO 17.4

Un silicio extrínseco contiene 0.1 ppm (partes por millón) de Al en peso. ¿Cuál es el tanto por ciento de Al atómico?

SOLUCIÓN

En 100 g de silicio dopado, habrá

$$\frac{100}{10^9} \times 100 \text{ g Al} = 1 \times 10^{-5} \text{ g Al}.$$

Tabla 17.3. Niveles de energía de semiconductores extrínsecos con impurezas.

Semiconductor	Dopante	$E_g - E_d$ (eV)	E_a (eV)
Si	P	0.044	—
	As	0.049	—
	Sb	0.039	—
	Bi	0.069	—
	B	—	0.045
	Al	—	0.057
	Ga	—	0.065
	In	—	0.160
	Tl	—	0.260
Ge	P	0.012	—
	As	0.013	—
	Sb	0.096	—
	B	—	0.010
	Al	—	0.010
	Ga	—	0.010
	In	—	0.011
	Tl	—	0.010
GaAs	Se	0.005	—
	Te	0.003	—
	Zn	—	0.024
	Cd	—	0.021

Fuente: Datos de W. R. Runyan y S. B. Watelski, en *Handbook of Materials and Processes for Electronics*, C. A. Harper, Ed., McGraw-Hill Book Company, NY, 1970.

Utilizando los datos del Apéndice 1, se calcula

$$\text{n.}^{\text{o}}\ \text{g} \cdot \text{átomos Al} = \frac{1 \times 10^{-5}\ \text{g Al}}{26.98\ \text{g/g} \cdot \text{átomo}} = 3.71 \times 10^{-7}\ \text{g} \cdot \text{átomo}$$

y

$$\text{n.}^{\text{o}}\ \text{g} \cdot \text{átomos Si} = \frac{(100 - 1 \times 10^{-5})\ \text{g Si}}{28.09\ \text{g/g} \cdot \text{átomo}} = 3.56\ \text{g} \cdot \text{átomos.}$$

Esto proporciona

$$\%\ \text{atómico Al} = \frac{3.71 \times 10^{-7}\ \text{g} \cdot \text{átomo}}{(3.56 + 3.7 \times 10^{-7})\ \text{g} \cdot \text{átomo}} \times 100 = 10.4 \times 10^{-6}\ \%\ \text{atómico.}$$

EJEMPLO 17.5

En un silicio dopado con fósforo (del tipo *n*), el nivel de Fermi (E_F) se desplaza hacia arriba 0.1 eV. ¿Cuál es la probabilidad de que un electrón ascienda térmicamente a la banda de conducción del silicio ($E_g = 1.107$ eV) a temperatura ambiente (25 °C)?

SOLUCIÓN

Observando la Figura 17.6 y la Ecuación 15.7, resulta evidente que

$$E - E_F = \frac{1.107}{2}\text{ eV} - 0.1\text{ eV} = 0.4535\text{ eV}$$

y, por tanto,

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} = \frac{1}{e^{(0.4535\text{ eV})/(86.2\times10^{-6}\text{ eV}\cdot\text{K}^{-1})(298\text{ K})} + 1} = 2.20 \times 10^{-8}.$$

Éste es un número pequeño, pero es aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que el valor para el silicio intrínseco calculado en el Ejemplo 15.6.

EJEMPLO 17.6

Si un hipotético semiconductor con un dopado tipo *n* en el que $E_g = 1$ eV y $E_d = 0.9$ eV tiene una conductividad a temperatura ambiente (25 °C) de $100\ \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, ¿cuál será la conductividad a 30 °C?

SOLUCIÓN

Considerando que el comportamiento extrínseco se extiende a 30 °C, es de aplicación la Ecuación 17.5:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(E_g - E_d)/kT}.$$

A 25 °C,

$$\sigma_0 = \sigma e^{+(E_g - E_d)/kT} = (100\ \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1})e^{+(1.0-0.9)\text{ eV}/(86.2\times10^{-6}\text{ eV}\cdot\text{K}^{-1})(298\text{ K})}$$
$$= 4.91 \times 10^3\ \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}.$$

Por consiguiente, a 30 °C,

$$\sigma = (4.91 \times 10^3\ \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1})e^{-(0.1\text{ eV})/(86.2\times10^{-6}\text{ eV}\cdot\text{K}^{-1})(303\text{ K})} = 107\ \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}.$$

EJEMPLO 17.7

En un semiconductor de germanio dopado con fósforo el límite superior de temperatura del comportamiento extrínseco es de 100 °C. La conductividad extrínseca en este punto es de $60\ \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$. Calcúlese la cantidad de fósforo dopante en ppm (partes por millón) en peso.

SOLUCIÓN

En este caso, todos los átomos dopantes han cedido un electrón; como resultado, la densidad de electrones donados iguala a la de impurezas de fósforo. La densidad de electrones donados se obtiene mediante la Ecuación 17.4:

$$n = \frac{\sigma}{q\mu_e}.$$

Utilizando los datos de la Tabla 17.5, se obtiene

$$n = \frac{60\ \Omega^{-1}\cdot\mathrm{m}^{-1}}{(0.16 \times 10^{-18}\ \mathrm{C})[0.364\ \mathrm{m}^2/(\mathrm{V}\cdot\mathrm{s})]} = 1.03 \times 10^{21}\ \mathrm{m}^{-3}.$$

Nota importante. La movilidad de los portadores en los materiales extrínsecos de las Tablas 17.1 y 17.5 es también aplicable a los materiales intrínsecos. Por ejemplo, la movilidad de los electrones de conducción en el germanio no cambia significativamente con la adición de impurezas siempre que la cantidad de éstas no sea muy grande.

Utilizando los datos del Apéndice 1, resulta

$$[P] = 1.03 \times 10^{21}\ \frac{\text{átomos P}}{\mathrm{m}^3} \times \frac{30.97\ \mathrm{g\ P}}{0.6023 \times 10^{24}\ \text{átomos P}} \times \frac{1\ \mathrm{cm}^3\ \mathrm{Ge}}{5.32\ \mathrm{g\ Ge}} \times \frac{1\ \mathrm{m}^3}{10^6\ \mathrm{cm}^3}$$

$$= 9.96 \times 10^{-9}\ \frac{\mathrm{g\ P}}{\mathrm{g\ Ge}} = \frac{9.96\ \mathrm{g\ P}}{10^9\ \mathrm{g\ Ge}} = \frac{9.96\ \mathrm{g\ P}}{\text{billion g Ge}} = 9.96\ \text{ppb P}.$$

EJEMPLO 17.8

En el semiconductor del Ejemplo 17.7:

(a) Calcúlese el límite superior de temperatura en el intervalo de agotamiento.

(b) Determínese la conductividad extrínseca a 300 K.

SOLUCIÓN

(a) El límite superior en el intervalo de agotamiento (*véase* la Figura 17.9) corresponde al punto donde la conductividad intrínseca iguala a la conductividad extrínseca máxima. Utilizando las Ecuaciones 15.14 y 17.2, con los datos de la Tabla 17.5, se obtiene

$$\sigma_{300\,\mathrm{K}} = (23 \times 10^{18}\ \mathrm{m}^{-3})(0.16 \times 10^{-18}\ \mathrm{C})(0.364 + 0.190)\ \mathrm{m}^2/(\mathrm{V}\cdot\mathrm{s})$$
$$= 2.04\ \Omega^{-1}\cdot\mathrm{m}^{-1}$$

y

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2kT} \quad \text{o} \quad \sigma_0 = \sigma e^{+E_g/2kT},$$

de donde resulta

$$\sigma_0 = (2.04\ \Omega^{-1}\cdot \text{m}^{-1})e^{+(0.66\,\text{eV})/2(86.2\times 10^{-6}\,\text{eV/K})(300\,\text{K})}$$
$$= 7.11 \times 10^5\ \Omega^{-1}\cdot \text{m}^{-1}.$$

Por tanto (utilizando los datos del Ejemplo 17.7),

$$60\ \Omega^{-1}\cdot \text{m}^{-1} = (7.11 \times 10^5\ \Omega^{-1}\cdot \text{m}^{-1})e^{-(0.66\,\text{eV})/2(86.2\times 10^{-6}\,\text{eV/K})T},$$

con lo que se obtiene

$$T = 408\ \text{K} = 135\,°\text{C}.$$

(b) Calcular la conductividad extrínseca de este semiconductor tipo n requiere la utilización de la Ecuación 17.5:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(E_g - E_d)/kT}.$$

En el Ejemplo 17.7 se obtuvo que σ era igual a 60 $\Omega^{-1}\cdot \text{m}^{-1}$ a 100 °C. En la Tabla 17.3 se observa que $E_g - E_d$ es 0.012 eV para el Ge dopado con P. De lo que resulta

$$\sigma_0 = \sigma e^{+(E_g - E_d)/kT} = (60\ \Omega^{-1}\cdot \text{m}^{-1})e^{+(0.012\,\text{eV})/(86.2\times 10^{-6}\,\text{eV/K})(373\,\text{K})}$$
$$= 87.1\ \Omega^{-1}\cdot \text{m}^{-1}.$$

A 300 K,

$$\sigma = (87.1\ \Omega^{-1}\cdot \text{m}^{-1})e^{+(0.012\,\text{eV})/(86.2\times 10^{-6}\,\text{eV/K})(300\,\text{K})} = 54.8\ \Omega^{-1}\cdot \text{m}^{-1}.$$

EJEMPLO 17.9

Realícese la gráfica de la conductividad del germanio dopado con fósforo de los Problemas resueltos 17.7 y 17.8 de manera similar a la Figura 17.9.

SOLUCIÓN

Los datos clave son:

Comportamiento extrínseco:

$$\sigma_{100\,°\text{C}} = 60\ \Omega^{-1}\cdot \text{m}^{-1} \quad \text{o} \quad \ln\sigma = 4.09\ \Omega^{-1}\cdot \text{m}^{-1}$$
$$\text{en } T = 100\,°\text{C} = 373\ \text{K} \quad \text{o} \quad 1/T = 2.68 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}$$

y

$$\sigma_{300\,\text{K}} = 54.8\ \Omega^{-1}\cdot \text{m}^{-1} \quad \text{o} \quad \ln\sigma = 4.00\ \Omega^{-1}\cdot \text{m}^{-1}$$
$$\text{en } T = 300\,\text{K} \quad \text{o} \quad 1/T = 3.33 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}.$$

Comportamiento intrínseco:

$$\sigma_{408\,\text{K}} = 60\ \Omega^{-1}\cdot \text{m}^{-1} \quad \text{o} \quad \ln\sigma = 4.09\ \Omega^{-1}\cdot \text{m}^{-1}$$
$$\text{en } T = 408\ \text{K} \quad \text{o} \quad 1/T = 2.45 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}$$

y

$$\sigma_{300\,K} = 2.04\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1} \quad o \quad \ln\sigma = 0.713\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$$
$$\text{en } T = 300\,K \quad o \quad 1/T = 3.33 \times 10^{-3}\ K^{-1}.$$

De estos datos resulta



Nota. La importancia de gráficas como ésta a la hora de ayudar a «visualizar» estos cálculos no debe ser sobrestimada.

EJEMPLO 17.10

La energía de un fotón de radiación electromagnética (E) es igual a hc/λ, donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz, y λ la longitud de onda.

(a) Calcúlese la longitud de onda del fotón (en nanómetros) necesaria para hacer ascender un electrón a la banda de conducción en el silicio intrínseco.

(b) Calcúlese la longitud de onda del fotón (en nanómetros) necesaria para hacer ascender un electrón donado a la banda de conducción en el silicio dopado con arsénico.

Solución

(a) La separación entre bandas de energía, E_g, para el silicio intrínseco viene dada en la Tabla 17.1:

$$E_g = 1.107\ \text{eV} = E = \frac{hc}{\lambda}$$

o

$$\lambda = \frac{hc}{1.107\ \text{eV}} = \frac{(0.663\times10^{-33}\ \text{J}\cdot\text{s})(3.00\times10^{8}\text{m/s})}{(1.107\ \text{eV})\times 0.16\times10^{-18}\ \text{J/eV}} \times 10^{9}\ \frac{\text{nm}}{\text{m}}$$
$$= 1120\ \text{nm}.$$

(b) Para ascender, los electrones tan sólo necesitan superar $E_g - E_d$, dado en la Tabla 17.3:

$$E_g - E_d = 0.049 \text{ eV} = E = \frac{hc}{\lambda}$$

o

$$\lambda = \frac{(0.663 \times 10^{-33} \text{ J} \cdot \text{s})(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})}{(0.049 \text{ eV}) \times 0.16 \times 10^{-18} \text{ J/eV}} \times 10^9 \frac{\text{nm}}{\text{m}} = 25\,400 \text{ nm}.$$

PROBLEMA 17.4

En el Ejemplo 17.4, se vio que un aluminio dopado con 0.1 ppm (partes por millón) representa una adición del 10.4×10^{-6} por ciento en peso. ¿Cuál es la densidad atómica de los átomos de aluminio en este semiconductor extrínseco? (Compárese la solución con el nivel máximo de solubilidad dado en la Tabla 17.2.)

PROBLEMA 17.5

En el Ejemplo 17.5, se calculó la probabilidad de que en el silicio dopado con P a 25 °C un electrón ascendiese térmicamente a la banda de conducción. ¿Cuál será la probabilidad a 50 °C?

PROBLEMA 17.6

En el Ejemplo 17.6 puede encontrarse la conductividad de un semiconductor tipo *n* a 25 °C y 30 °C. **(a)** Hágase un cálculo similar a 50 °C y **(b)** represéntese la gráfica de la conductividad en un rango de 25 a 50 °C similar a la gráfica de tipo Arrhenius de la Figura 17.8. **(c)** ¿Qué importante consideración sustenta la validez de los resultados de las partes (a) y (b)?

PROBLEMA 17.7

En los Problemas resueltos 17.7-17.9, se realizaron cálculos sobre un conductor de germanio dopado con P. Supóngase ahora que el límite superior de temperatura del comportamiento extrínseco para un aluminio dopado con germanio es también de 100 °C, con una conductividad extrínseca de 60 $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Calcúlese **(a)** el nivel de dopante en aluminio en ppm (partes por millón), **(b)** el nivel superior de temperatura en el intervalo de saturación, y **(c)** la conductividad extrínseca a 300 K. **(d)** Represéntense los resultados en una gráfica similar a la del Ejemplo 17.9 y la Figura 17.13.

PROBLEMA 17.8

Al igual que en el Problema 17.10, calcúlese **(a)** la longitud de onda del fotón (en nm) necesaria para hacer ascender un electrón a la banda de conducción en el germanio intrínseco y **(b)** la longitud de onda necesaria para hacer ascender un electrón donado a la banda de conducción en el germanio dopado con arsénico.

17.3. COMPUESTOS SEMICONDUCTORES

Varios de los compuestos formados a partir de elementos cercanos al grupo IV A de la tabla periódica son semiconductores. Como se describió en el Capítulo 3, estos **compuestos semiconductores** por lo general parecen, en promedio, elementos del grupo IV A. Muchos compuestos tienen la estructura de la blenda (Figura 3.32), estructura cúbica del diamante con cationes y aniones alternados en los átomos adyacentes. Electrónicamente, estos compuestos tienen el carácter del grupo IV A. Los **compuestos III-V** son composiciones MX, siendo M un elemento de valencia 3+ y X un elemento de valencia 5+. La valencia promedio, 4+, es igual a la de los elementos del grupo IV A y, lo que es más importante, conduce a una estructura de bandas comparable a la de la Figura 15.9. De forma similar, los **compuestos II-VI** combinan un elemento de valencia 2+ con uno de valencia 6+. Un promedio de cuatro electrones por átomo es una buena regla empírica para los compuestos semiconductores. Pero, como en todas las reglas, hay excepciones. Algunos ejemplos son los compuestos IV-VI (como el GeTe). El Fe_3O_4 ($=FeO \cdot Fe_2O_3$) es otro. La alta movilidad de los electrones está asociada con intercambios de Fe^{2+} y Fe^{3+}.

Los compuestos puros III-V y los compuestos II-VI son semiconductores intrínsecos. Pueden hacerse semiconductores extrínsecos dopándolos de manera similar a como se hace con los conductores elementales (*véase* la sección anterior). En la Tabla 17.4 aparecen algunos semiconductores típicos. La Tabla 17.5 ofrece los valores de la separación entre bandas (E_g), movilidad del electrón (μ_e), movilidad del hueco electrónico (μ_h) y densidad de electrones de conducción a temperatura ambiente (n) para diferentes compuestos semiconductores intrínsecos.

Tabla 17.4. Compuestos semiconductores.

Grupo	Compuesto	Grupo	Compuesto
III-V	BP	II-VI	ZnS
	AlSb		ZnSe
	GaP		ZnTe
	GaAs		CdS
	GaSb		CdSe
	InP		CdTe
	InAs		HgSe
	InSb		HgTe

EJEMPLO 17.11

Un GaAs (tipo *n*) contiene 0.1 ppm (partes por millón) de Se. ¿Cuál es el porcentaje molecular de Se?

SOLUCIÓN

Considerando 100 g de GaAs dopado y siguiendo el método de Ejemplo 17.4, resulta

$$\frac{100}{10^9} \times 100 \text{ g Se} = 1 \times 10^{-5} \text{ g Se.}$$

Utilizando los datos del Apéndice 1, se obtiene

$$\text{n.}^{\text{o}} \text{ moles Se} = \frac{10^{-5} \text{ g Se}}{78.96 \text{ g/mol}} = 1.27 \times 10^{-7} \text{ moles.}$$

Tabla 17.5. Propiedades eléctricas de algunos compuestos semiconductores intrínsicos a temperatura ambiente (300 °C).

Grupo	Semiconductor	E_g (eV)	μ_e [m²/(V·s)]	μ_h [m²/(V·s)]	$n_e(= n_h)$ (m⁻³)
III-V	AlSb	1.60	0.090	0.040	—
	GaP	2.25	0.030	0.015	—
	GaAs	1.47	0.720	0.020	1.4×10^{12}
	GaSb	0.68	0.500	0.100	—
	InP	1.27	0.460	0.010	—
	InAs	0.36	3.300	0.045	—
	InSb	0.17	8.000	0.045	13.5×10^{21}
II-VI	ZnSe	2.67	0.053	0.002	—
	ZnTe	2.26	0.053	0.090	—
	CdS	2.59	0.034	0.002	—
	CdTe	1.50	0.070	0.007	—
	HgTe	0.025	2.200	0.016	—

Fuente: Datos de W. R. Runyan y S. B. Watelski, en *Handbook of Materials and Processes for Electronics*, C. A. Harper, ed., McGraw-Hill Book Company, NY, 1970.

y

$$\text{n.}^{\text{o}}\ \text{moles GaAs} = \frac{(100 - 1 \times 10^{-5})\ \text{g GaAs}}{(69.72 + 74.92)\ \text{g/mol}} = 0.691\ \text{mol}.$$

Finalmente,

$$\text{mol \% Se} = \frac{1.27 \times 10^{-7}\ \text{moles}}{(0.691 + 1.27 \times 10^{-7})\ \text{mol}} \times 100 = 18.4 \times 10^{-6}\ \text{mol \%}.$$

EJEMPLO 17.12

Calcúlese la conductividad intrínseca del GaAs a 50 °C.

SOLUCIÓN

De la Ecuación 15.14,

$$\sigma = nq(\mu_e + \mu_h).$$

Utilizando los datos de la Tabla 17.5, se obtiene

$$\sigma_{300\,\text{K}} = (1.4 \times 10^{12}\ \text{m}^{-3})(0.16 \times 10^{-18}\ \text{C})(0.720 + 0.020)\ \text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$$
$$= 1.66 \times 10^{-7}\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}.$$

De la Ecuación 17.2,

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2kT}$$

o

$$\sigma_0 = \sigma e^{+E_g/2kT}.$$

Utilizando nuevamente los datos de la Tabla 17.5, se obtiene

$$\sigma_0 = (1.66 \times 10^{-7}\ \Omega^{-1}\cdot\mathrm{m}^{-1})e^{+(1.47\,\mathrm{eV})/2(86.2\times10^{-6}\,\mathrm{eV/K})(300\,\mathrm{K})}$$
$$= 3.66 \times 10^{5}\ \Omega^{-1}\cdot\mathrm{m}^{-1}.$$

Luego

$$\sigma_{50\,^\circ\mathrm{C}} = (3.66 \times 10^{5}\ \Omega^{-1}\cdot\mathrm{m}^{-1})e^{+(1.47\,\mathrm{eV})/2(86.2\times10^{-6}\,\mathrm{eV/K})(323\,\mathrm{K})}$$
$$= 1.26 \times 10^{-6}\ \Omega^{-1}\cdot\mathrm{m}^{-1}.$$

EJEMPLO 17.13

En el semiconductor intrínseco CdTe, ¿qué fracción de corriente es transportada por electrones y cuál por huecos electrónicos?

Solución

Utilizando la Ecuación 15.14

$$\sigma = nq(\mu_e + \mu_h),$$

es obvio que

$$\text{fracción debida a los electrones} = \frac{\mu_e}{\mu_e + \mu_h}$$

y

$$\text{fracción debida a huecos electrónicos} = \frac{\mu_h}{\mu_e + \mu_h}.$$

Utilizando los datos de la Tabla 17.5, resulta

$$\text{fracción debida a los electrones} = \frac{0.070}{0.070 + 0.007} = 0.909$$

y

$$\text{fracción debida a huecos electrónicos} = \frac{0.007}{0.070 + 0.007} = 0.091.$$

PROBLEMA 17.19

En el Ejemplo 17.11 se describe un semiconductor de GaAs dopado con 0.1 ppm (partes por millón) de Se. ¿Cuál es la densidad de átomos de Se en este semiconductor extrínseco? (La densidad del GaAs es 5.32 Mg/m^3.)

PROBLEMA 17.10

Calcúlese la conductividad intrínseca de InSb a 50 °C. (*Véase* el Ejemplo 17.12.)

PROBLEMA 17.11

En el semiconductor intrínseco InSb, calcúlese la fracción de corriente transportada por electrones y por huecos electrónicos. (*Véase* el Ejemplo 17.13.)

17.4. SEMICONDUCTORES AMORFOS

En la Sección 4.5 se señaló la ventaja económica de los **semiconductores amorfos** (no cristalinos). Sin embargo, estos materiales aún no reemplazan en gran escala a los semiconductores cristalinos tradicionales. La tecnología de estos materiales amorfos está algo retrasada respecto a sus equivalentes cristalinos, y el conocimiento científico de la semiconducción en sólidos no cristalinos está mucho menos desarrollado. Sin embargo, el desarrollo comercial de los semiconductores amorfos parece estar en el umbral de un amplio mercado. En la actualidad, estos materiales constituyen aproximadamente un cuarto del mercado fotovoltaico (celdas solares) para artículos portátiles. Con los costes de energía aproximándose a los de los combustibles nucleares y fósiles, los semiconductores amorfos, a la larga, podrían constituir una práctica fuente de energía en los países del Tercer Mundo donde se carece de redes de potencia de larga distancia. Plantas solares de potencia relativamente pequeñas podrían proporcionar energía inagotable y libre de contaminación a ciudades y pueblos. La Tabla 17.6 muestra algunos ejemplos de semiconductores amorfos. Debe tenerse en cuenta que el silicio amorfo se preparan frecuentemente mediante la descomposición del silano (SiH_4). Este proceso a menudo es incompleto y el «silicio amorfo» resultante es, en realidad, una aleación de silicio-hidrógeno. La Tabla 17.6 incluye varios de los calcogenuros (S, Se y Te, junto con sus compuestos). El selenio amorfo ha desempeñado un papel central en el proceso de xerografía (como un revestimiento fotoconductor que permite la formación de una imagen cargada).

Tabla 17.6. Semiconductores amorfos.

Grupo	Semiconductor	Grupo	Semiconductor
IV A	Si	III-V	GaAs
	Ge		
VI A	S	IV-VI	GeSe
	Se		GeTe
	Te	V-VI	As_2Se_3

EJEMPLO 17.14

Se considera que un silicio amorfo contiene un 20 por ciento de átomos de hidrógeno. En una primera aproximación, los átomos de hidrógeno están presentes en una solución sólida intersticial. Si la densidad del silicio amorfo puro es 2.3 g/cm^3, ¿cuál es el efecto sobre la densidad al añadir el hidrógeno?

SOLUCIÓN

Se toman 100 g de una «aleación» de Si—H. Ésta contendrá x g de H y $(100 - x)$ g de Si. O se puede decir que contendrá (utilizando los datos del Apéndice 1)

$$\frac{x \text{ g}}{1.008 \text{ g}} \text{ moles H}$$

y

$$\frac{(100 - \text{x}) \text{ g}}{28.09 \text{ g}} \text{ moles Si.}$$

Pero

$$\frac{x/1.008}{(100 - x)/28.09} = \frac{0.2}{0.8}$$

o

$$x = 0.889 \text{ g H}$$

y

$$100 - x = 99.11 \text{ g Si.}$$

El volumen que ocupa el silicio será

$$V = \frac{99.11 \text{ g Si}}{2.3 \text{ g}} \text{ cm}^3 = 43.09 \text{ cm}^3.$$

Por tanto, la densidad de la «aleación» será

$$\rho = \frac{100 \text{ g}}{43.09 \text{ cm}^3} = 2.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3},$$

lo que supone un incremento de

$$\frac{2.32 - 2.30}{2.30} \times 100 = 0.90\%.$$

Nota. Esta pequeña diferencia es una de las razones por las cuales aquellas personas que trabajaban con este material no se dieron cuenta, inicialmente, de que el «silicio amorfo» normalmente contiene grandes cantidades de hidrógeno. Además, el hidrógeno es un elemento fácil de «perderse» en los análisis químicos de rutina.

PROBLEMA 17.12

En el Ejemplo 17.14, se dedujo que el 20 por ciento del peso molecular de hidrógeno tiene poca influencia en la densidad final de un silicio amorfo. Suponiendo que se fabrica silicio amorfo mediante la descomposición del tetracloruro de silicio, $SiCl_4$, calcúlese el efecto del 20 por ciento de peso molecular de Cl en la densidad final del silicio amorfo.

17.5. PROCESADO DE SEMICONDUCTORES

La característica más sobresaliente del procesado de los semiconductores es la capacidad de producir materiales con una perfección estructural y química sin paralelo. La Tabla 17.7 resume algunas de las principales técnicas de crecimiento de cristales usadas para producir monocristales de alta calidad de materiales semiconductores por crecimiento a partir del material fundido. A continuación de la producción de los cristales, éstos se cortan en finas *obleas*, generalmente con una hoja o un cable impregnados con diamante. Después de lijarlas y pulirlas, las obleas están listas para la complicada secuencia de pasos necesaria para construir un microcircuito. Esta secuencia de procesado se ilustrará en la Sección 17.6. La perfección estructural del cristal semiconductor original es el resultado de la tecnología altamente desarrollada de crecimiento de cristales. La perfección química se debe a un tratamiento térmico especial previo al paso del crecimiento del cristal. Una barra de material que contiene un nivel modesto de impurezas se purifica mediante el proceso de **refinado por zonas**. La Figura 17.13 muestra cómo una bobina de inducción produce una «zona» local fundida a lo largo de la longitud de la barra. El diagrama de fases ilustra que el contenido en impurezas en el líquido es bastante mayor que en el sólido. Esto permite definir un **coeficiente de segregación**, K:

$$K = \frac{C_s}{C_l}, \qquad \textbf{(17.9)}$$

donde C_s y C_l son las concentraciones de impurezas en el sólido y el líquido, respectivamente. Evidentemente, K es mucho menor que 1 para el caso que se muestra en el comentario de texto del Capítulo 9, y, cerca del borde del diagrama de fases, la líneas de sólidus y líquidus son bastante rectas, dando un valor de K constante en un intervalo de temperaturas.

Los defectos estructurales, tales como dislocaciones, afectan negativamente al funcionamiento de los dispositivos basados en el silicio que se tratarán en la sección siguiente. Tales defectos son una consecuencia de la solubilidad del oxígeno en el silicio. Un proceso conocido como **gettering** se utiliza para capturar el oxígeno, quitándolo de la región del silicio donde se va a desarrollar el trazado del circuito electrónico. Curiosamente, la dislocación que produce el oxígeno se quita introduciendo dislocaciones en «el lado trasero» de las obleas, donde «el lado delantero» se define como aquel donde va a realizarse el trazado de circuito. Un daño

Tabla 17.7. Técnicas de crecimiento de cristales para semiconductores.

Descripción	Usadas
Czochralski o Teal-Little	Si, Ge, InSb, GaAs
Zona flotante	Si
Zona radial	Ge, GaAs, InSb, InAs
Verneuil	Óxidos refractarios
Bridgman	Metales y algunos compuestos II-VI
Temperatura T_1, gradiente T_2	SiC, diamante

Fuente: W. R. Runyand y S. B. Watelski, en *Handbook of Materials and Processes for Electronics*, C. A. Harper, Ed., McGraw-Hill Book Company, NY, 1970.

mecánico (por ejemplo, por abrasión o por láser) produce dislocaciones que sirven como lugares donde se forman precipitados de SiO_2. Este planteamiento se conoce como **gettering extrínseco.** Un planteamiento más sutil es el calentamiento de la oblea de silicio para que el SiO_2 precipite en la oblea, pero suficientemente lejos debajo de la cara delantera para prevenir interferencia con el desarrollo del circuito. Este último planteamiento es el **gettering intrínseco** y puede implicar hasta tres pasos separados del recocido entre 600 y 1250 °C, durante varias horas. Tanto el gettering extrínseco como el gettering intrínseco se utiliza comúnmente en el procesado de semiconductores.

El rápido desarrollo de nuevos procesos se ha convertido en algo corriente en la fabricación de dispositivos semiconductores. En la Sección 17.6 se presentaron algunos ejemplos. Además, muchos dispositivos electrónicos modernos se basan en la formación de capas de película delgada de un semiconductor sobre otro, manteniendo, al mismo tiempo, alguna relación cristalográfica particular entre la capa y el sustrato. Esta técnica de **deposición de vapor** se llama **epitaxia**. La **homoepitaxia** implica la deposición de una película delgada de un material esencialmente igual al del sustrato, por ejemplo, Si sobre Si. La **heteroepitaxia** involucra dos materiales de composiciones sustancialmente diferentes, por ejemplo, $Al_xGa_{1-x}As$ sobre GaAs. Entre las ventajas del crecimiento epitaxial se encuentran un cuidadoso control de la composición y la reducción de las concentraciones de defectos e impurezas no deseados. En la Figura 17.15 se ilustra el proceso de **epitaxia por haces moleculares** (MBE, *molecular-beam epitaxy*), una deposición altamente controlada con vacío ultraalto. Las capas epitaxiales se hacen crecer haciendo incidir haces calientes de los átomos o moléculas adecuados sobre un sustrato caliente. Las **celdas de efusión** o **celdas de Knudsen**[2] proporcionan un flujo de átomos o moléculas por segundo, F, que viene dado por

$$F = \frac{pA}{\sqrt{2\pi mkT}}, \qquad \textbf{(17.10)}$$

donde p es la presión en la celda de Knudsen, A es el área de apertura, m es la masa de una especie atómica o molecular única, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

EJEMPLO 17.15

El diagrama de fases del Al—Si (Figura 9.13) se puede utilizar para ilustrar el principio del refinado por zonas. Suponiendo que se tiene una barra de silicio con aluminio como única impureza, **(a)** calcúlese el coeficiente de segregación, K, en la región rica en Si y **(b)** calcúlese la pureza de una barra de un 99 por ciento en peso de Si después de una sola pasada de la zona fundida. (Nótese que la línea de sólidus puede considerarse una recta entre una composición del 99.985 por ciento en peso de Si a 1190 °C y un 100 por ciento en peso de Si a 1414 °C.)

SOLUCIÓN

(a) Un examen cuidadoso de la Figura 9.13 indica que la curva de líquidus cruza la línea de 90 por ciento de Si a una temperatura de 1360 °C.

[2] Martin Hans Christian Knudsen (1871-1949), físico danés. Su brillante carrera en la Universidad de Copenhague se centró en multitud de estudios pioneros sobre la naturaleza de los gases a baja presión. También desarrolló un interés paralelo en la hidrografía, y estableció métodos para definir las diversas propiedades del agua del mar.

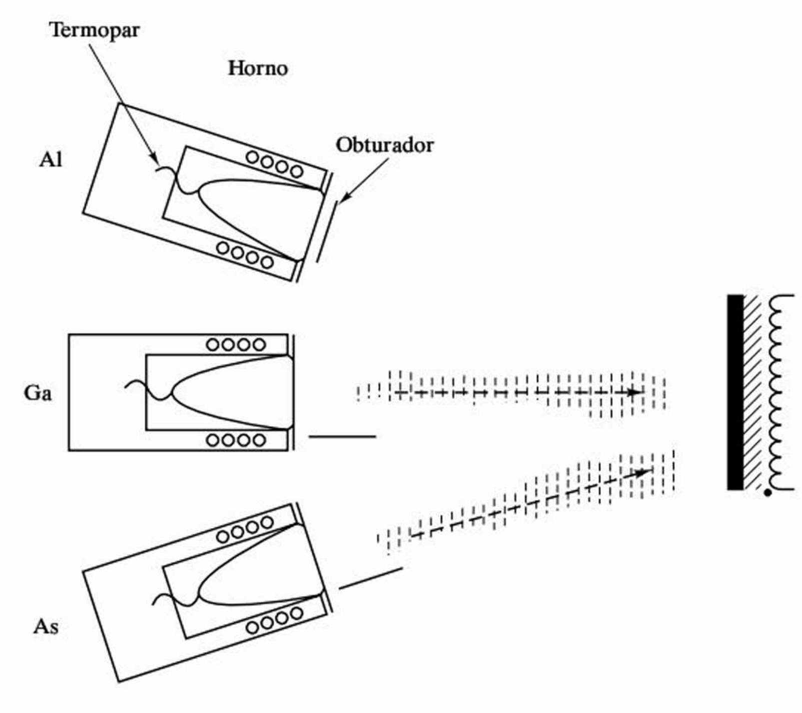


Figura 17.15. Esquema de la técnica de epitaxia por haces moleculares. Los hornos fuente calentados mediante resistencias (también llamados celdas de efusión o celdas de Knudsen) proporcionan los haces atómicos o moleculares (de aproximadamente 10 mm de radio). Los obturadores controlan la deposición de cada haz sobre el sustrato caliente. (De J. W. Mayer y S. S. Lau, *Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs*, Macmillan Publishing Company, New York, 1990.)

La línea de sólidus se puede expresar de la forma

$$y = mx + b,$$

donde y es la temperatura y x es la composición del silicio (en porcentaje en peso). Para las condiciones del enunciado,

$$1190 = m(99.985) + b$$

y

$$1414 = m(100) + b.$$

Resolviendo se obtiene

$$m = 1.493 \times 10^4 \quad \text{y} \quad b = -1.492 \times 10^6.$$

A 1360 °C (donde la composición del líquidus es del 90 por ciento en Si), la composición del sólido viene dada por

$$1360 = 1.493 \times 10^4 x - 1.492 \times 10^6,$$

es decir,

$$x = \frac{1360 + 1.492 \times 10^6}{1.493 \times 10^4} = 99.99638.$$

El coeficiente de segregación se calcula en función de los niveles de impurezas; es decir,

$$c_s = 100 - 99.99638 = 0.00362\% \text{ en peso de Al}$$

y

$$c_l = 100 - 90 = 10\% \text{ en peso de Al},$$

que da

$$K = \frac{c_s}{c_l} = \frac{0.00362}{10} = 3.62 \times 10^{-4}.$$

(b) Para la línea de líquidus, una línea recta similar toma los valores

$$1360 = m(90) + b$$

y

$$1414 = m(100) + b,$$

que lleva a

$$m = 5.40 \quad \text{y} \quad b = 874.$$

Una barra con un 99 por ciento en peso de Si tendrá una temperatura de líquidus

$$T = 5.40(99) + 874 = 1408.6\,^{\circ}\text{C}.$$

La composición de sólidus correspondiente viene dada por

$$1408.6 = 1.493 \times 10^4 x - 1.492 \times 10^6$$

o

$$x = \frac{1408.6 + 1.492 \times 10^6}{4924} = 99.999638\% \text{ en peso de Si.}$$

Una expresión alternativa de la composición es

$$\frac{(100 - 99.999638)\%\ \text{Al}}{100\%} = 3.62 \times 10^{-6}\ \text{Al},$$

o 3.62 partes por millón de Al.

Nota. Estos cálculos están sometidos a errores de redondeo. Los valores de m y b en la ecuación de la línea de sólidus deben ser usados con varias cifras decimales.

PROBLEMA 17.13

En el Ejemplo 17.15 se calculó la pureza de una barra de un 99 por ciento en peso de Si después de una pasada de refinado por zonas. ¿Cuál sería la pureza después de dos pasadas?

17.6. DISPOSITIVOS SEMICONDUCTORES

En este libro se dedica poco espacio a las aplicaciones finales de los materiales de ingeniería. El enfoque que se da está basado en la naturaleza del material en sí. Para aplicaciones estructurales y ópticas, asociadas con los materiales de la Parte II, las descripciones detalladas son por lo general innecesarias. El acero estructural y el vidrio de ventana de construcciones modernas resultan familiares, pero las aplicaciones miniaturizadas de los materiales en estado sólido lo son menos. En esta sección se verán brevemente algunos dispositivos de estado sólido.

Los circuitos eléctricos miniaturizados son el resultado de la combinación de materiales semiconductores de tipo n y de tipo p. Un sencillo ejemplo es el **rectificador**, o **diodo**, mostrado en la Figura 17.16. Éste contiene una sola **unión *p-n***, esto es, un límite entre regiones adyacentes de materiales tipo p y tipo n. Esta unión puede producirse mediante la unión física de dos piezas de material, uno tipo n y otro tipo p. Más adelante, se verán formas más sutiles para formar estas uniones mediante la difusión de diferentes dopantes (tipo p y tipo n) en regiones adyacentes de un material inicialmente intrínseco. Cuando se aplica voltaje al dispositivo, como se muestra en la Figura 17.16b, los portadores de carga se alejan de la unión (los huecos, positivos, hacia el electrodo negativo, y los electrones, nega-

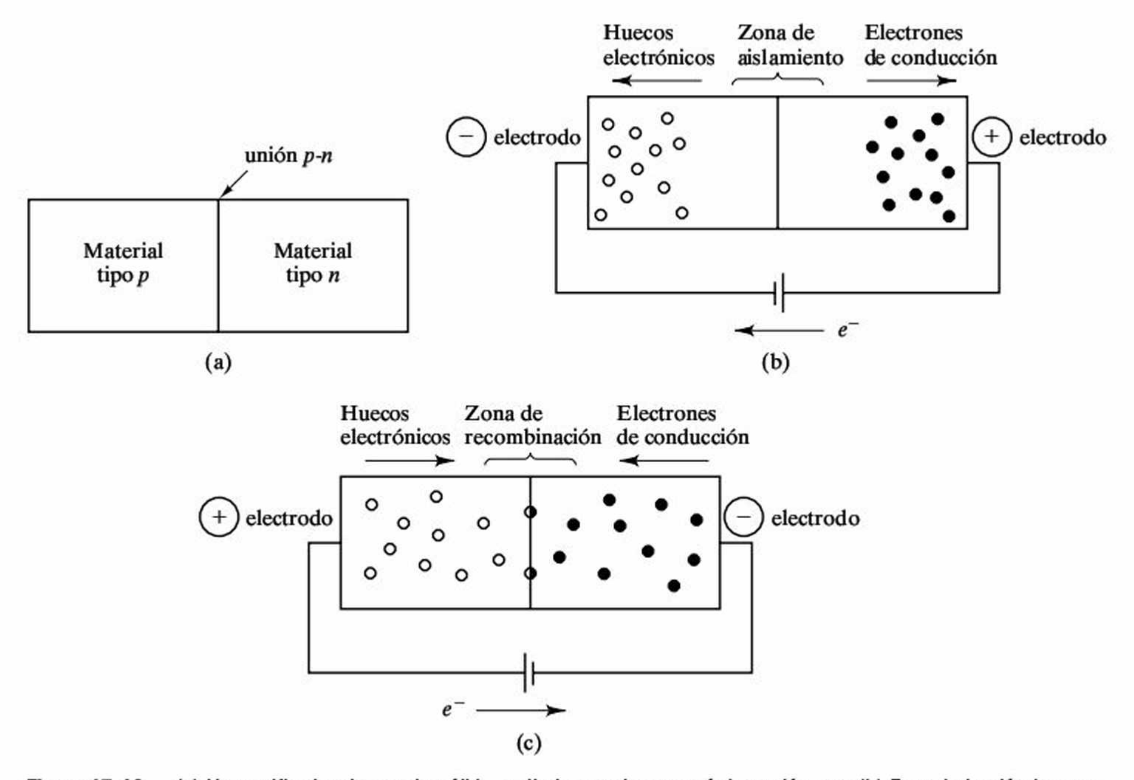


Figura 17.16. (a) Un rectificador de estado sólido, o diodo, contiene una única unión *p-n*. (b) En polarización inversa sólo circula una pequeña cantidad de corriente. (c) En polarización directa, los portadores de carga mayoritarios en cada región fluyen hacia la unión, donde se recombinan continuamente.

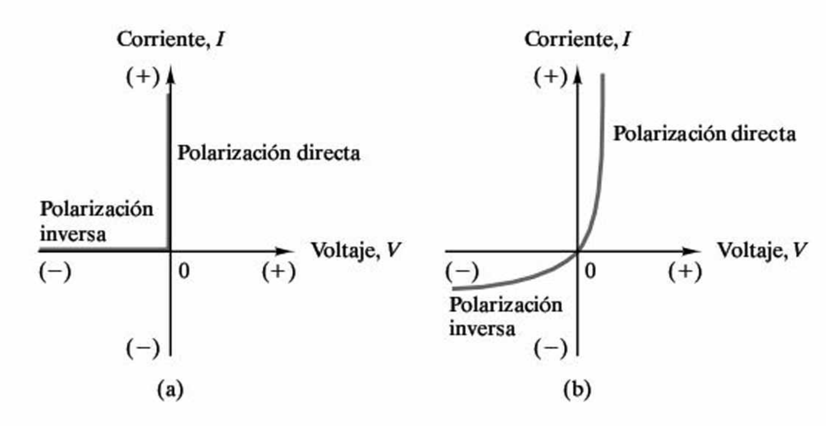


Figura 17.17. Flujo de corriente en función del voltaje en (a) un rectificador ideal y (b) un dispositivo real como el mostrado en la Figura 17.16.

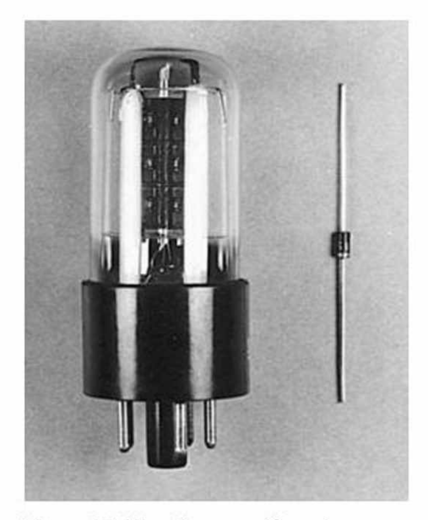
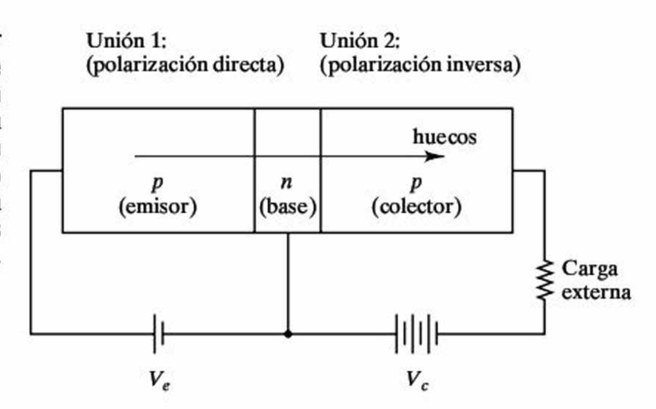


Figura 17.18. Comparación entre un rectificador de tubo de vacío con su equivalente de estado sólido. Tales componentes permitieron una sustancial miniaturización en los comienzos de la tecnología de estado sólido. (Cortesía de R. S. Wortman.)

tivos, hacia el electrodo positivo). Esta **polarización inversa** lleva con rapidez a una polarización total del diodo. La mayor parte de los portadores de carga de cada región son conducidos a los electrodos adyacentes y sólo puede fluir una mínima corriente (debido a los portadores de carga intrínseca). Al invertir el voltaje se produce una **polarización directa**, como muestra la Figura 17.16c. En este caso, la mayor parte de los portadores de carga de cada región fluyen hacia la unión donde continuamente se recombinan (cada electrón llena un hueco electrónico). Esto permite un flujo continuo de corriente en todo el circuito. El flujo de electrones en el circuito externo proporciona una fuente de huecos electrónicos en el electrodo positivo (al sacar electrones) y una fuente de electrones en el electrodo negativo. La Figura 17.17a muestra el flujo de corriente en función del voltaje en un diodo ideal, mientras en la Figura 17.17b se representa el flujo de corriente en un dispositivo real. El diodo ideal no permite flujo de corriente cuando se encuentra en polarización inversa y tiene una resistencia nula en polarización directa. El dispositivo real permite el flujo de una pequeña cantidad de corriente en polarización inversa (por los portadores minoritarios) y ofrece una pequeña resistencia en polarización directa. Este simple dispositivo de estado sólido reemplazó el relativamente voluminoso rectificador de tubo de vacío (Figura 17.18). El uso de dispositivos similares de estado sólido para reemplazar varios tubos de vacío permitió una sustancial miniaturización de los circuitos electrónicos en los años 50.

Probablemente el componente de estado sólido más difundido en esta revolución fue el **transistor**, mostrado en la Figura 17.19. Este dispositivo consiste en un par de uniones *p-n* muy juntas. Las tres regiones del transistor se denominan **emisor**, **base** y **colector**. La unión 1 (entre el emisor y la base) tiene polarización directa. Como tal, es idéntico al diodo de la Figura 17.16c. Sin embargo, la función del transistor requiere un comportamiento no considerado en la descripción del diodo. Concretamente, la recombinación de electrones y huecos mostrada en la Figura 17.16 no ocurre de forma inmediata. De hecho, muchos de los portadores de carga se mueven mucho más allá de la unión. Si la región de la base (tipo *n*) es

Figura 17.19. Esquema de un transistor (un emparedado *p-n-p*). El número de electrones que traspasan la base (región tipo *n*) es una función exponencial del voltaje del emisor, V_e. Debido a que la corriente en el colector (I_c) es similar a una función exponencial de V_e, este dispositivo sirve como amplificador. Una transistor *n-p-n* funciona de forma similar excepto en que son los electrones, más que los huecos, la fuente principal de corriente.



lo suficientemente estrecha, una gran cantidad de huecos (exceso de portadores de carga) atraviesan la unión 2. La región de la base tiene típicamente menos de 1μm de ancho. Una vez en el colector, los huecos se mueven de nuevo libremente (como portadores de carga mayoritarios). La cantidad de huecos electrónicos que sobrepasan la unión 1 es una función exponencial del voltaje del emisor, V_e. Debido a esto la corriente en el colector, I_c, es una función exponencial de V_e,

$$I_c = I_0 e^{V_e/B}, \qquad \textbf{(17.11)}$$

donde I_0 y B son constantes. El transistor es un amplificador, ya que un ligero aumento en el voltaje del emisor produce un gran incremento en la corriente del colector. El «emparedado» *p-n-p* de la Figura 17.19 no es el único diseño posible de un transistor. Un sistema *n-p-n* funciona de forma similar, con electrones en lugar de huecos electrónicos como fuente global de corriente. En la tecnología de circuitos integrados, la configuración de la Figura 17.19 se denomina también **transistor de unión bipolar** (BJT, *bipolar junction transistor*).

Una variación actual en el diseño de transistores es la mostrada en la Figura 17.20. El **transistor con efecto de campo** (FET, *field-effect transistor*) incorpora un «canal» entre una **fuente** y un **drenaje** (correspondientes al emisor y el colector, respectivamente, en la Figura 17.19). El canal *p* (bajo una capa vítrea aislante de sílice) conduce cuando se aplica un voltaje negativo a la **puerta** (*gate*) (correspondiente a la base en la Figura 17.19). El campo eléctrico del canal, resultante del voltaje negativo aplicado en la puerta, atrae a los electrones del sustrato. (De hecho, el material tipo *n* justo bajo la capa de sílice es distorsionado por efecto del campo hasta tener un carácter tipo *p*). El resultado es un flujo libre de electrones desde la fuente tipo *p* al drenaje tipo *p*. La eliminación del voltaje de la puerta interrumpe el flujo de corriente.

Un canal tipo *n* es similar el de la Figura 17.20, pero con las regiones *p* y *n* intercambiadas y electrones en lugar de huecos electrónicos como portadores de carga. La frecuencia de operación de los dispositivos electrónicos de alta velocidad está limitada por el tiempo que se requiere para que un electrón se mueva desde la fuente hasta el drenaje a través del canal *n*. Un esfuerzo prioritario en la tecnología de los **circuitos integrados** (CI o IC del inglés *integrated circuit*) de silicio es reducir la longitud de la puerta, con un valor típico de <1 μm y ≈ 0.1 μm

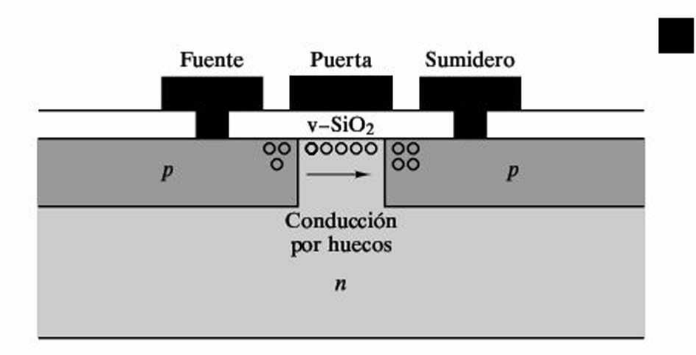


Figura 17.20. Esquema de un transistor con efecto de campo (FET). Un voltaje negativo aplicado a la puerta provoca un campo bajo la capa de cristal de sílice y como resultado se crea un canal conductor tipo *p* entre la fuente y el drenaje. El ancho de la puerta es típicamente de 1 μm en los circuitos integrados actuales.

como valor mínimo. Una alternativa es ir a semiconductores con una mayor movilidad de electrones, como el GaAs. (Obsérvense los valores relativos de μ_e para el Si y el GaAs en las Tablas 17.1 y 17.5). En el uso de GaAs debe tenerse en cuenta su mayor coste y dificultad de fabricación.

La tecnología moderna se ha movido con gran rapidez, pero en ningún otro sitio lo ha hecho tan aprisa como en la tecnología de estado sólido. Los elementos de estado sólido de los circuitos, tales como diodos y transistores, permiten una notable miniaturización cuando reemplazan a los tubos de vacío. Mayores avances en la miniaturización han tenido lugar al eliminar los elementos de estado sólido discretos. Un sofisticado **microcircuito** eléctrico como el mostrado en la Figura 1.17 puede ser fabricado mediante la aplicación precisa de patrones de difusión de dopantes tipo *n* y *p* para producir numerosos elementos en una única *oblea* de cristal de sílice o **chip**. La Figura 17.21 muestra una matriz de muchos de estos

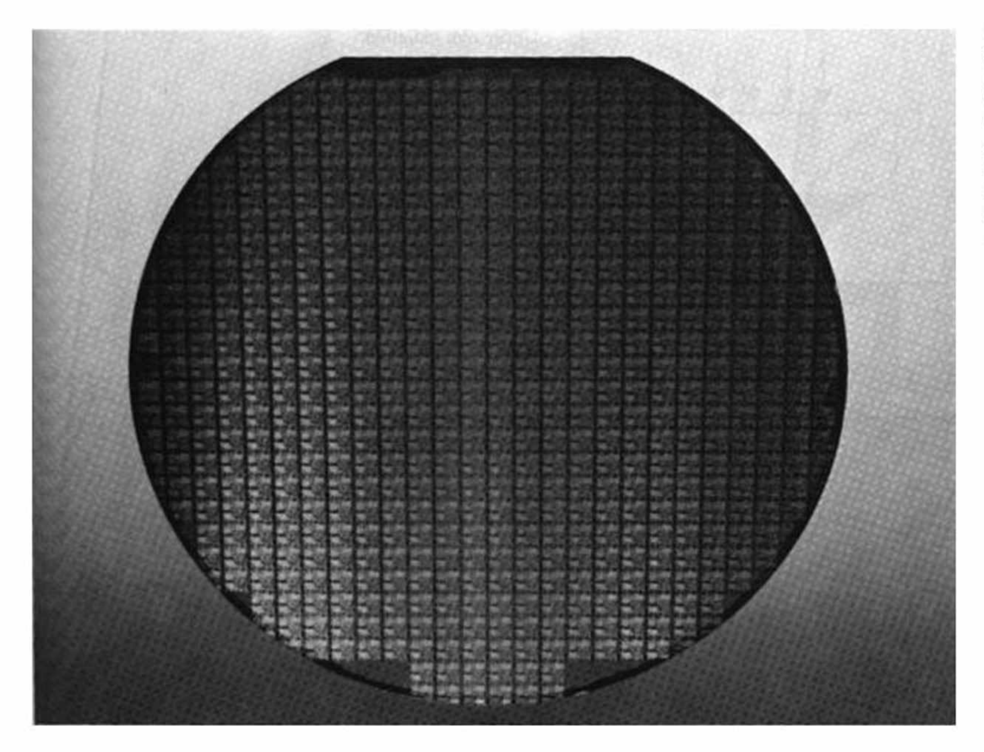


Figura 17.21. Una oblea típica de silicio (1.5 mm de espesor y 150 mm de diámetro) contiene numerosos chips como los ilustrados en la Figura 1.17. (Cortesía de R. D. Pashley, Intel Corporation.)

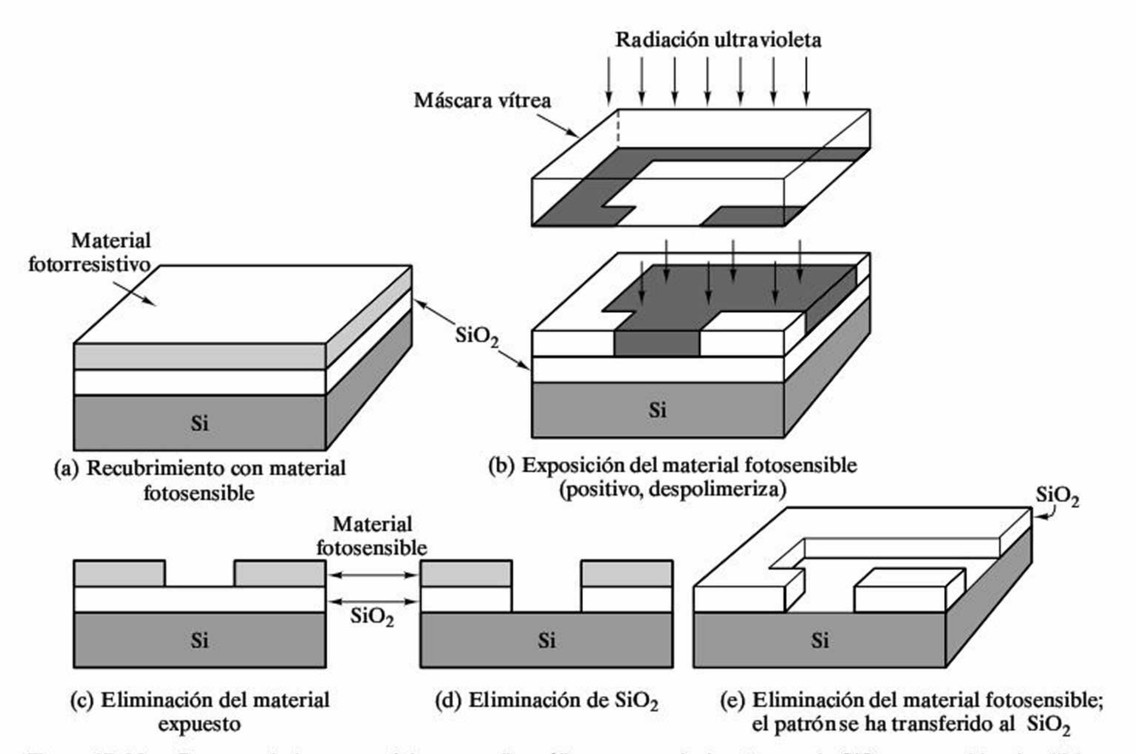
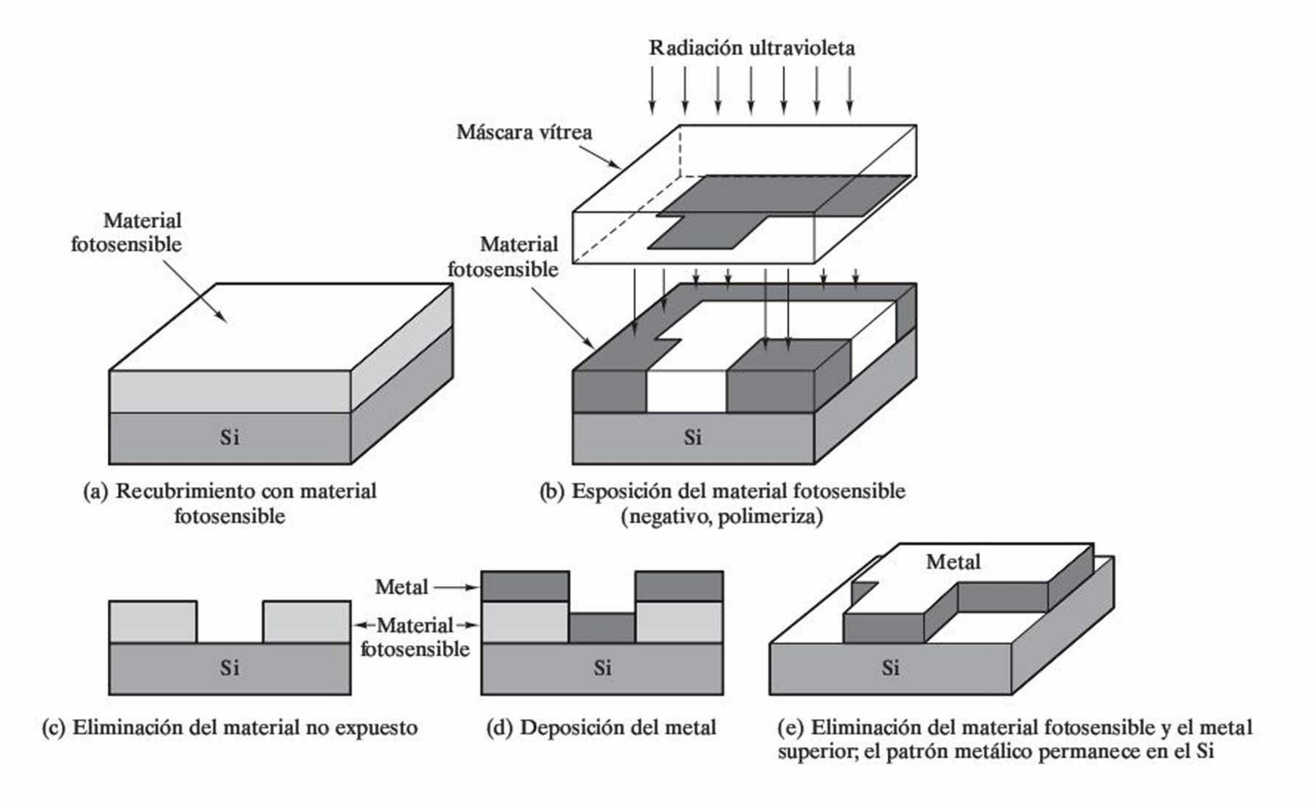


Figura 17.22. Esquema de los pasos del proceso litográfico para producir patrones de SiO_2 en una oblea de silicio. (De J. W. Mayer y S. S. Lau, *Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs*, Macmillan Publishing Company, NY, 1990.)

chips fabricados sobre una única oblea de silicio, una fina lámina de un único cristal cilíndrico de alta pureza. Una oblea típica tiene 150 mm de diámetro y 250 μm de ancho, con chips de entre 5 y 10 mm de lado. Los patrones de los elementos individuales del circuito se producen mediante **litografía**, originalmente una técnica de impresión para aplicar patrones de tinta en una piedra porosa (de donde procede el prefijo «lito», del griego *lithos*, piedra). La secuencia de pasos para producir un patrón vítreo de SiO_2 en el silicio se muestra en la Figura 17.22. La capa original uniforme de SiO_2 se produce mediante oxidación térmica del silicio entre 900 y 1500 °C. La clave del proceso de litografía en la tecnología de circuitos integrados estriba en el uso de polímeros **fotosensibles**. En la Figura 17.23, se utiliza un polímero fotosensible positivo, que se despolimeriza cuando es sometido a radiación ultravioleta. Para eliminar el polímero *expuesto* se utiliza un disolvente. En el proceso de metalización de la Figura 17.23 se utiliza un polímero fotosensible negativo, en el cual la radiación ultravioleta provoca la reticulación del polímero, permitiendo al disolvente eliminar el material *no expuesto*. El dopado controlado de una zona del material se presenta en la Figura 17.24, mostrando los dos pasos del proceso de implantación de iones a través de una máscara vítrea de SiO_2, seguido por una difusión del dopante a una temperatura entre 950 y 1050 °C.

En las últimas etapas de fabricación del circuito, se depositan sobre el silicio capas de óxidos y nitruros para servir de aislante entre las líneas de metal, o como capas protectoras. Estas capas se hacen por **deposición en fase vapor** (CVD).


Radiación ultravioleta
Máscara vítrea
Material fotosensible
Material fotosensible
Si
Si
(a) Recubrimiento con material fotosensible
(b) Esposición del material fotosensible (negativo, polimeriza)
Metal
Material fotosensible
Metal
Si
Si
Si
(c) Eliminación del material no expuesto
(d) Deposición del metal
(e) Eliminación del material fotosensible y el metal superior; el patrón metálico permanece en el Si

La capa de sílice se produce por reacción del silano con el oxígeno, a temperaturas ente 250 y 450 °C

$$SiH_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 2H_2. \qquad \textbf{(17.12)}$$

Se forman capas de nitruro de silicio por la reacción del silano y el amoniaco:

$$3SiH_4 + 4NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 12H_2. \qquad \textbf{(17.13)}$$

Finalmente, los patrones de escala microscópica del circuito integrado deben conectarse al encapsulado electrónico de escala macroscópica mediante hilos metálicos relativamente grandes de 25 a 75 μm de diámetro (Figura 17.25).

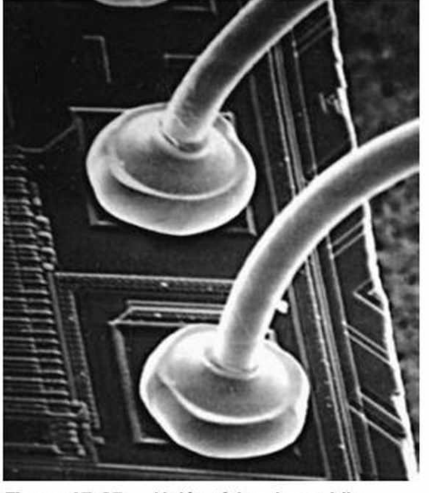


Figura 17.25. Unión típica de un hilo metálico a un circuito integrado. (De C. Woychik y R. Senger, en *Principles of Electronic Packaging*, D. P. Seraphim, R. C. Lasky, y C.-Y. Li, Eds., McGraw-Hill Book Company, NY, 1989.)

En la actualidad, un área de desarrollo activo es la producción de **pozos cuánticos**, esto es, finas láminas de material semiconductor en las que los electrones ondulatorios son confinados en el espesor de la lámina, de una dimensión menor de 2 nm. Se están utilizando técnicas avanzadas de fabricación para el desarrollo de estas regiones en dos dimensiones (**hilos cuánticos**) o en tres dimensiones (**puntos cuánticos**, tan pequeños como 2 nm de lado). Estas pequeñas dimensiones permiten a los electrones tener tiempos de transición de menos de un picosegundo, y por tanto dispositivos de mayor velocidad de operación.

En resumen, los dispositivos semiconductores han revolucionado la vida moderna, permitiendo la miniaturización de los circuitos electrónicos. La sustitución de elementos tradicionales como diodos y transistores con elementos equivalentes en estado sólido inició esta revolución. El desarrollo de microcircuitos integrados la aceleró. La miniaturización continúa reduciendo el tamaño de los elementos del microcircuito (Figura 17.26). En principio la miniaturización de la electrónica fue dirigida por la industria aeroespacial, en la que las computadoras y circuitería deben ser pequeñas y de bajo consumo. La constante y notable reducción de coste que ha acompañado estos desarrollos ha llevado a un aumento en su utilización en la producción y control industrial, así como en la electrónica de consumo.

Los importantes cambios en la tecnología no son en ningún lugar tan evidentes como en el ámbito de las computadoras. Además de la amplificación de las señales eléctricas, los transistores y diodos pueden servir también como dispositivos de conmutación (interruptores). Esta aplicación es la base de las funciones de cálculo y almacenamiento de información de las computadoras. Los elementos del microcircuito pueden presentar dos estados («cerrado» o «abierto») de la aritmética binaria de los circuitos digitales. En esta aplicación, la miniaturización ha llevado desde las grandes computadoras centrales a los ordenadores personales y, más aún, a los ordenadores portátiles. Simultáneamente a esta tendencia ha habido una constante reducción en coste y un incremento en la potencia computacional.

La Figura 17.27 ilustra el progreso espectacular en la miniaturización de chips para computadora. El número de los transistores producidos en el circuito de un solo chip ha crecido, en las tres últimas décadas, de algunos miles a las decenas de

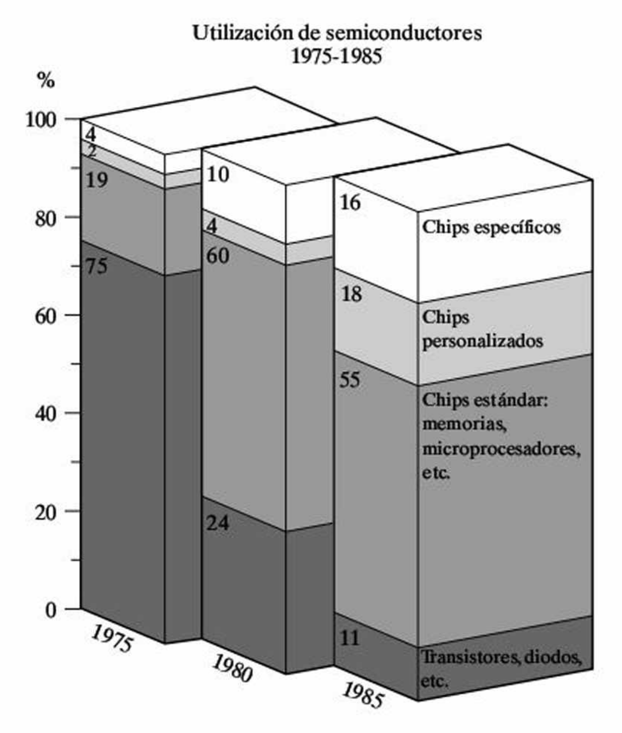


Figura 17.26. Aunque los dispositivos sencillos de estado sólido como diodos y transistores (Figura 17.18) representan una importante miniaturización respecto a los tubos de vacío, los microcircuitos (Figura 1.17) permiten una reducción sustancialmente mayor. Aquí se muestra la tendencia de la industria de los microcircuitos. Los chips específicos se utilizan en aplicaciones concretas. Los chips estándar son circuitos para aplicaciones generales. Los chips personalizados se producen como los estándar pero, en las fases finales, se preparan para aplicaciones concretas. El coste puede verse multiplicado por cinco de un chip estándar a uno totalmente personalizado. (Cortesía de *San Francisco Examiner*, based on data provided by the Digital Equipment Corporation.)

millones. Estos números se han doblado generalmente cada dos años. Este avance constante en la miniaturización se ha conocido habitualmente como **ley de Moore**, ya que Gordon Moore, cofundador de Intel Corporation, predijo este desarrollo en los primeros días de la tecnología del IC. Mientras las técnicas actuales de la litografía pueden producir detalles del orden de décimas de μm (algunos cientos de nm) en anchura, la investigación avanza para el uso de la litografía con ultravioleta y rayos X. Como se ve en la Figura 16.1, las longitudes de onda UV y rayos X son mucho más cortas que las de la luz visible y pueden potencialmente permitir la producción de detalles litográficos de 0.1 μm (100 nm). De esta manera, la tecnología del microcircuito podría continuar a la ley Moore hasta el nivel de unos mil millones transistores por chip.

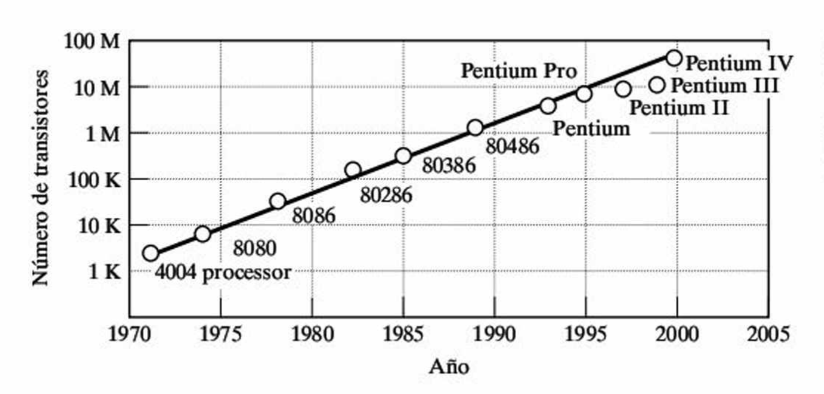


Figura 17.27. El rápido y continuo crecimiento del número de transistores contenidos en un microchip ha seguido aproximadamente la ley de Moore, que dice que el número se dobla aproximadamente cada dos años (datos de INTEL).

EJEMPLO 17.16

Un determinado transistor tiene una corriente de colector de 5 mA cuando el voltaje del emisor es de 5 mV. Incrementando el voltaje a 25 mV (un factor de 5) incrementa la corriente de colector a 50 mA (un factor de 10). Calcúlese la corriente de colector producida al incrementar el voltaje de emisor a 50 mV.

SOLUCIÓN

Utilizando la Ecuación 17.11,

$$I_c = I_0 e^{V_e/B},$$

se obtiene

$$I_c = 5\text{ mA} \quad \text{cuando} \quad V_e = 5\text{ mV}$$

y

$$I_c = 50\text{ mA} \quad \text{cuando} \quad V_e = 25\text{ mV}.$$

Entonces,

$$\frac{50\text{ mA}}{5\text{ mA}} = e^{25\text{ mV}/B - 5\text{ mV}/B},$$

de donde

$$B = 8.69\text{ mV}$$

y

$$I_0 = 5\text{ mA}e^{-(5\text{ mV})/(8.69\text{ mV})} = 2.81\text{ mA}.$$

Finalmente,

$$I_{c,50\text{ mV}} = (2.81\text{ mA})e^{50\text{ mV}/8.69\text{ mV}} = 886\text{ mA}.$$

PROBLEMA 17.14

En el Ejemplo 17.16 se calculó la corriente de colector producida por un incremento del voltaje de emisor a 50 mV en un transistor dado. Represéntese gráficamente la corriente de colector frente al voltaje del emisor en un intervalo de 5 a 50 mV.

RESUMEN

Continuando con la explicación sobre los semiconductores elementales intrínsecos del Capítulo 15, puede observarse que la función de Fermi indica que el número de portadores de carga aumenta de forma exponencial con la temperatura. Este efecto domina la conductividad de los semiconductores de forma que la conductividad también presenta un incremento exponencial con la temperatura (un ejemplo de la ley de Arrhenius). Este incremento muestra una marcada diferencia con el comportamiento de los metales.

Se considera a continuación el efecto de las impurezas en los semiconductores elementales extrínsecos. Dopando un material del grupo IV A, como el Si, con una impureza del grupo V A, como el P, se produce un semiconductor tipo *n* en el que los portadores de carga negativa (electrones de conducción) son dominantes. Los electrones «extras», procedentes de la adición de elementos del grupo V A, producen un nivel donante en las bandas de energía del semiconductor. Como los semiconductores intrínsecos, los semiconductores extrínsecos siguen la ley de Arrhenius. En los materiales tipo *n*, el intervalo de temperatura entre el comportamiento extrínseco e intrínseco se denomina intervalo de agotamiento. Un semiconductor tipo *p* se produce mediante el dopado con impurezas del grupo III A, como el Al. Los elementos del grupo III A tienen una «deficiencia» de electrones, que produce un nivel aceptor en la estructura de bandas, llevando a la formación de portadores de carga positivos (huecos electrónicos). La región existente entre el comportamiento extrínseco e intrínseco de los materiales tipo *p* se denomina intervalo de saturación. Las mediciones de efecto Hall pueden distinguir entre conducción tipo *n* y tipo *p*.

Las principales propiedades eléctricas que se necesitan para caracterizar un semiconductor intrínseco son la separación entre bandas, movilidad de electrones, movilidad de huecos y densidad de electrones de conducción (densidad de huecos electrónicos) a temperatura ambiente. Para los semiconductores extrínsecos, se necesita especificar también el nivel donante (para los materiales tipo *n*) y el nivel aceptor (para los materiales tipo *p*).

Los compuestos semiconductores tienen usualmente una composición MX, con una media de cuatro electrones de valencia por átomo. Los compuestos III-V y II-VI son ejemplos típicos. Los semiconductores amorfos son materiales no cristalinos, con comportamiento semiconductor. En esta categoría pueden encontrarse tanto materiales elementales como compuestos químicos. Los calcogenuros son importantes ejemplos de este grupo.

Para apreciar las aplicaciones de los semiconductores, se revisan algunos de los dispositivos electrónicos sencillos que se han desarrollado en las pasadas décadas. El rectificador de estado sólido, o diodo, contiene una simple unión *p-n*. La corriente fluye fácilmente cuando está directamente polarizado, pero está casi totalmente bloqueado cuando se encuentra inversamente polarizado. El transistor es un dispositivo que consiste en un par de uniones *p-n* cercanas. El resultado es un amplificador de estado sólido. La sustitución de los tubos de vacío por elementos de estado sólido provoca una sustancial miniaturización de los circuitos eléctricos. Una mayor miniaturización resulta de la producción de microcircuitos, consistentes en precisos patrones de regiones del tipo *n* y *p* en un único chip. El constante objetivo de la tecnología de circuitos integrados es conseguir una miniaturización cada vez más fina.

El procesado de semiconductores es un caso único en la producción de materiales comerciales en el que se requiere una estructura cristalina de una alta calidad excepcional además de un nivel de impurezas de milésimas de partes por millón. La perfección estructural se alcanza con varias técnicas de crecimiento del cristal. La perfección química se alcanza mediante el proceso del refinado zonal. Las técnicas de deposición de vapor, tales como la epitaxia por haces moleculares,

se usan para producir películas delgadas para dispositivos electrónicos avanzados. Para apreciar las aplicaciones de los semiconductores, se han repasado algunos de los dispositivos de estado sólido que se han desarrollado en las últimas décadas. El rectificador de estado sólido, o el diodo, contiene una sola unión *p-n*. La corriente fluye fácilmente cuando se polariza hacia adelante esta unión, pero se estrangula casi totalmente al revés. El transistor es un dispositivo que consiste en un par de uniones *n-p*. El resultado es un amplificador de estado sólido. Sustituir los tubos de vacío por elementos de estado sólido como éstos produjo la miniaturización sustancial de circuitos eléctricos. La miniaturización adicional ha ocurrido por la producción de los microcircuitos que consisten en patrones exactos de regiones tipo *n* y regiones del tipo *p* en un mismo cristal. La meta de la tecnología de IC es una mayor miniaturización.

TÉRMINOS CLAVE

activación térmica
amplificador
base
chip
circuito integrado (CI)
colector
compuesto III-V
compuesto II-VI
diodo
dispositivo
dopante
drenaje
efecto Hall
electrón de conducción
emisor
fotorresistencia
fuente
hilo cuántico
intervalo de agotamiento
intervalo de saturación
litografía
microcircuito
nivel aceptor
nivel donante
oblea
polarización directa
polarización inversa
pozo cuántico
puerta
punto cuántico
rectificador
semiconductor amorfo
semiconductor compuesto
semiconductor extrínseco
semiconductor intrínseco
semiconductor tipo *n*
semiconductor tipo *p*
transistor
transistor con efecto de campo (FET)
transistor de unión bipolar (BJT)
unión *p-n*

REFERENCIAS

Harper, C.A., y **R. N. Sampson,** *Electronic Materials and Processes Handbook*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1994.

Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986.

Mayer, J. W., y **S. S. Lau,** *Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs*, Macmillan Publishing Company, New York, 1990.

Tu, K. N., J. W. Mayer y **L. C. Feldman,** *Electronic Thin Film Science*, Macmillan Publishing Company, New York, 1992.

PROBLEMAS

Sección 17.1 • Semiconductores intrínsecos elementales

17.1. En una oblea de 150 mm de diámetro y 0.5 mm de ancho de silicio puro a temperatura ambiente, **(a)** ¿cuántos electrones de conducción estarán presentes?, y **(b)** ¿cuántos huecos electrónicos habrá?

17.2. En una oblea de 50 mm de diámetro y 0.5 mm de ancho de germanio puro a temperatura ambiente, **(a)** ¿cuántos electrones de conducción estarán presentes?, y **(b)** ¿cuántos huecos electrónicos habrá?

17.3. Utilizando los datos de la Tabla 17.1, realícese un gráfico similar al de la Figura 17.3 que muestre tanto el

silicio intrínseco como el germanio extrínseco en un intervalo de temperaturas de 27 a 200 °C.

17.4. Superpóngase un gráfico de la conductividad intrínseca del GaAs en el resultado del Problema 17.3.

17.5. Comenzando desde una temperatura ambiente de 300 K, ¿cuál será el incremento de temperatura necesario para duplicar la conductividad del silicio puro?

17.6. Comenzando desde una temperatura ambiente de 300 K, ¿cuál será el incremento de temperatura necesario para duplicar la conductividad del germanio puro?

17.7. Existe una pequeña dependencia con la temperatura de la separación entre bandas de un material semiconductor. Para el silicio, esta dependencia puede expresarse como

$$E_g(T) = 1.152 \text{ eV} - \frac{AT^2}{T+B},$$

donde $A = 4.73 \times 10^{-4}$ eV/K, $B = 636$ K, y T está en kelvins. ¿Cuál es el porcentaje de error al tomar la separación entre bandas a 200 °C como la existente a temperatura ambiente?

17.8. Repítase el Problema 17.7 para el GaAs, en el cual

$$E_g(T) = 1.567 \text{ eV} - \frac{AT^2}{T+B},$$

donde $A = 5.405 \times 10^{-4}$ eV/K y $B = 204$ K.

Sección 17.2 • Semiconductores extrínsecos elementales

17.9. Un semiconductor tipo *n* consiste en 0.1 ppm (partes por millón) en peso de P dopante en silicio. **(a)** ¿Cuál es el porcentaje molecular de P? **(b)** ¿Cuál es la densidad atómica de los átomos de P? Compárese la respuesta de la parte (b) con el nivel de solubilidad máxima dado en la Tabla 17.2.

17.10. Un silicio dopado con As tiene una conductividad de $2 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ a temperatura ambiente. **(a)** ¿Cuál es el portador de carga predominante en este material? **(b)** ¿Cuál es la densidad de esos portadores de carga? **(c)** ¿Cuál es la velocidad de deriva de estos portadores bajo un campo eléctrico de 200 V/m? (Los valores de μ_e y μ_h dados en la Tabla 15.5 son también aplicables a los materiales extrínsecos con pequeña cantidad de impurezas.)

17.11. Repítase el Problema 17.10 en el caso de silicio dopado con Ga con una conductividad de 2×10^{-2} $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ a temperatura ambiente.

17.12. Calcúlese la conductividad en el intervalo de saturación del silicio dopado con 0.01 ppm (partes por millón) de boro.

17.13. Calcúlese la conductividad en el intervalo de saturación del silicio dopado con 0.02 ppm (partes por millón) de boro. (*Véase* el Problema 17.12.)

17.14. Calcúlese la conductividad en el intervalo de agotamiento del silicio dopado con 0.01 ppm (partes por millón) de antimonio.

17.15. Calcúlese el límite superior de temperatura del intervalo de saturación para silicio dopado con 0.01 ppm (partes por millón) de boro. (*Véase* el Problema 17.12.)

17.16. Calcúlese el límite superior de temperatura del intervalo de agotamiento para silicio dopado con 0.01 ppm (partes por millón) de antimonio. (*Véase* el Problema 17.14.)

17.17. Si el límite inferior de temperatura del intervalo de saturación del silicio dopado con 0.01 ppm (partes por millón) de boro es 150 °C, calcúlese la conductividad extrínseca a 300 K. (*Véanse* los Problemas 17.12 y 17.15.)

17.18. Dibújese la conductividad del Si dopado con B del Problema 17.17 de forma similar a la Figura 17.13.

17.19. Si el límite inferior de temperatura del intervalo de agotamiento para el silicio dopado con 0.01 ppm (partes por millón) de antimonio es 80 °C, calcúlese la conductividad extrínseca a 300 K. (*Véanse* los Problemas 17.14 y 17.16.)

17.20. Dibújese la conductividad del Si dopado con Sb del Problema 17.19 de forma similar a la Figura 17.9.

17.21. En el diseño de un dispositivo de estado sólido utilizando Si dopado con B, es importante que la conductividad durante su vida operativa no aumente más de un 10 por ciento (respecto al valor a temperatura ambiente). Con este único requisito, ¿cuál es la temperatura máxima de operación que debe ser especificada en este diseño?

17.22. En el diseño de un dispositivo de estado sólido utilizando Si dopado con As, es importante que durante su vida operativa la conductividad no aumente más de un 10 por ciento (respecto al valor a temperatura ambiente). Con este único requisito, ¿cuál es la temperatura máxima de operación que debe ser especificada en este diseño?

• **17.23.** **(a)** En la Sección 15.3 se apuntó que la sensibilidad de la conductividad con la temperatura en los semiconductores los hace mejores que los termopares tradicionales para ciertas medidas de temperatura de alta precisión. Tales dispositivos se denominan termistores. Como ejemplo, considérese un hilo de silicio de 0.5 mm de diámetro y 10 mm de longitud. Si la resistencia del hilo puede medirse con una precisión de $10^{-3}\ \Omega$, calcúlese la sensibilidad a la temperatura de este dispositivo a 300 K. (*Sugerencia:* Los pequeñas incrementos pueden hacer que se quiera desarrollar una expresión para $d\sigma/dT$.) **(b)** Repítase el cálculo para un hilo de germanio extrínseco de las mismas dimensiones. **(c)** Para comparar con la sensibilidad a la temperatura de un hilo metálico, repítase el cálculo para un hilo de cobre (recocido normal) de las mismas dimensiones. (Los datos necesarios para este caso pueden encontrarse en la Tabla 15.2.)

17.24. Una aplicación de gran uso entre los ingenieros de materiales es el detector de fotones de estado sólido «litio difundido en silicio», Si(Li). Ésta es la base para la detección de distribuciones de escala microestructural ilustrada en la Figura 4.33. Un fotón de rayos X característico que incide en el Si(Li) hace ascender un número de electrones (N) a la banda de valencia, creando un pulso de corriente, donde

$$N = \frac{\text{energía de fotones}}{\text{separación entre bandas}}.$$

En un detector Si(Li) que opera a la temperatura de nitrógeno líquido (77 K), la separación entre bandas de energía es de 3.8 eV. ¿Cuál sería el tamaño del pulso de corriente (N) creado por **(a)** un fotón de rayos X característico K_α de cobre ($\lambda = 0.1542$ nm) y **(b)** y un fotón de rayos X característico K_α ($\lambda = 0.1938$ nm) de hierro? («Litio difundido» se refiere a la difusión del dopante Li en el silicio bajo la acción de un potencial eléctrico. El resultado es una distribución altamente uniforme del dopante.)

• **17.25** Usando la información del Problema 17.24, dibújese esquemáticamente el espectro producido al analizar químicamente un acero inoxidable mediante el uso de rayos X. Supóngase que la producción de rayos X es proporcional a la fracción atómica de elementos de la muestra que es bombardeada por un haz de electrones. El espectro en sí mismo consiste en agudos picos de altura proporcional a la producción de rayos X (número de fotones). Los picos se localizan a lo largo de un eje donde se representa el pulso de corriente (N). Para un acero inoxidable «18-8» (18 por ciento en peso de Cr, 8 por ciento de Ni y el resto Fe), se observaron los siguientes picos:

$$\text{FeK}_\alpha = \lambda = 0.1938 \text{ nm}),$$
$$\text{FeK}_\beta(\lambda = 0.1757 \text{ nm}),$$
$$\text{CrK}_\alpha(\lambda = 0.2291 \text{ nm}),$$
$$\text{CrK}_\beta(\lambda = 0.2085 \text{ nm}),$$
$$\text{NiK}_\alpha(\lambda = 0.1659 \text{ nm})$$

y

$$\text{NiK}_\beta(\lambda = 0.1500 \text{ nm}).$$

(La producción de fotones K_β es menos probable que la de K_α. Supóngase la altura de los picos K_β como tan sólo un 10 por ciento de los de K_α para el mismo elemento.)

• **17.26.** Haciendo uso de la información de los Problemas 17.24 y 17.25, dibújese esquemáticamente un espectro producido por el análisis químico de una aleación (75 por ciento en peso de Ni, 25 por ciento de Cr) utilizando los rayos X característicos.

Sección 17.3 • Compuestos semiconductores

17.27. Calcúlese la densidad atómica de Cd en GaAs dopado con 0.01 ppm (partes por millón).

17.28. La separación entre bandas de un semiconductor intrínseco de InSb es 0.17 eV. ¿Cuál será el incremento de temperatura (relativo a una temperatura ambiente de 25 °C) necesario para incrementar su conductividad en **(a)** un 10 por ciento, **(b)** un 50 por ciento y **(c)** un 100 por ciento?.

17.29. Ilústrense los resultados del Problema 17.28 en un gráfico de Arrhenius.

17.30. La separación entre bandas de energía de un semiconductor intrínseco de ZnSe es 2.67 eV. ¿Cuál será el incremento de temperatura (relativo a una temperatura ambiente de 25 °C) necesario para incrementar su conductividad en **(a)** un 10 por ciento, **(b)** un 50 por ciento y **(c)** un 100 por ciento?.

17.31. Ilústrense los resultados del Problema 17.30 en un gráfico de Arrhenius.

17.32. Comenzando desde una temperatura ambiente de 300 K, ¿cuál será el incremento de temperatura necesario para duplicar la conductividad del semiconductor intrínseco InSb?

17.33. Comenzando desde una temperatura ambiente de 300 K, ¿cuál será el incremento de temperatura necesario para duplicar la conductividad del semiconductor intrínseco GaAs?

17.34. Comenzando desde una temperatura ambiente de 300 K, ¿cuál será el incremento de temperatura necesario para duplicar la conductividad del semiconductor intrínseco CdS?

17.35. ¿Cuál será el incremento de temperatura (relativo a temperatura ambiente) necesario para incrementar la conductividad del semiconductor intrínseco GaAs en un 1 por ciento?

17.36. ¿Cuál será el incremento de temperatura (relativo a temperatura ambiente) necesario para incrementar en un 1 por ciento la conductividad de **(a)** GaAs dopado con Se y **(b)** GaAs dopado con Cd?

17.37. En el semiconductor intrínseco CaAs, ¿qué fracción de corriente es debida a electrones y cuál a huecos electrónicos?

17.38. En el intervalo de comportamiento extrínseco, ¿qué fracción de corriente es debida a electrones y cuál es debida a huecos electrónicos en **(a)** GaAs dopado con Se y **(b)** GaAs dopado con Cd?

Sección 17.4 • Semiconductores amorfos

17.39. Estímese el factor de empaquetamiento atómico del germanio amorfo si su densidad se ve reducida en un 1 por ciento respecto a la del estado cristalino. (*Véase* el Problema 4.17.)

17.40. El tratamiento para la introducción de iones en silicio cristalino puede llevar a la formación de una capa amorfa superficial que se extiende desde la superficie exterior hasta la profundidad de penetración de los iones. Esto es considerado como un defecto estructural del dispositivo cristalino. ¿Cuál es el tratamiento adecuado para eliminar este defecto?

Sección 17.5 • Procesado de semiconductores

17.41. Cuando el nivel de impurezas de aluminio en una barra de silicio ha alcanzado 1 parte por mil millones, ¿cuál habrá sido la pureza del líquido de la pasada previa?

17.42. Supóngase que se tiene una barra con un 99 por ciento en peso de Sn, y que la impureza es Pb. Determínese el nivel de impurezas después de una pasada de refinado. (Recuérdese el diagrama de fases del sistema Pb—Sn de la Figura 9.16.)

17.43. Para la barra del Problema 17.42, ¿cuál sería el nivel de impurezas después de **(a)** dos pasadas o **(b)** tres pasadas?

17.44. **(a)** Calcúlese el flujo de átomos de galio que salen de una celda de MBE a una presión de 2.9×10^{-6} atm y a una temperatura de 970 °C con un área de apertura de 500 mm^2. **(b)** Si el flujo atómico del apartado (a) se proyecta sobre un área de 45 000 mm^2 en la cara del sustrato de la cámara de crecimiento, ¿cuánto tiempo se requiere para construir una monocapa de átomos de galio? (Supóngase, para simplificar, una rejilla cuadrada de átomos de Ga juntos.)

Sección 17.6 • Dispositivos sencillos

17.45. La alta frecuencia de operación de los dispositivos de estado sólido puede verse limitada por el tiempo de tránsito de los electrones a través de la puerta entre la fuente y el drenaje de un FET. En un dispositivo que funciona a 1 GHz ($10^{9\ -1}$) se requiere un tiempo de tránsito de 10^{-9}. **(a)** ¿Cuál será la velocidad de los electrones necesaria para conseguir esta velocidad de tránsito a través de una puerta de 1 μm? **(b)** ¿Cuál será el campo eléctrico requerido para conseguir esta velocidad en silicio? **(c)** Para el mismo ancho de puerta y campo eléctrico, ¿cuál será la frecuencia de operación que se puede conseguir en GaAs, un semiconductor con alta movilidad de electrones?

17.46. Hágase un dibujo esquemático de un transistor *n-p-n* análogo al *p-n-p* de la Figura 17.19.

17.47. Hágase un dibujo esquemático de un canal *n* de un transistor con efecto de campo análogo al canal *p* del FET de la Figura 17.20.

17.48. La Figura 17.25 ilustra la conexión de un hilo metálico a un circuito integrado, que requiere un tamaño comparativamente grande. Un límite en la escala de integración de los circuitos integrados (CI) es la densidad de interconexiones. Una fórmula empírica útil para estimar el número de patillas de entrada y salida de señal (I/O, input, output) de un chip encapsulado es $P = KG^{\alpha}$, donde K y α son constantes empíricas y G es el número de puertas del circuito integrado. (Una puerta es la misma para aproxi-

madamente 4 transistores.) Para valores de K y α de 7 y 0.2 respectivamente, calcúlese el número de patillas para dispositivos con **(a)** 1000, **(b)** 10 000 y **(c)** 100 000 puertas.

17.49. Según lo explicado en este capítulo, para mejorar la frecuencia de funcionamiento de los dispositivos electrónicos de alta velocidad hay que reducir la longitud de la puerta en ICs. Con esto en mente, repítase el Problema 17.45 para un dispositivo del silicio de 2 gigahercios, usando una puerta de 0.5-μm.

17.50. Repítase el Problema 17.49 para un dispositivo del silicio de 10 gigahercios usando una puerta avanzada de 0.1-μm.

Capítulo 18

Materiales magnéticos

18.1. Magnetismo
18.2. Ferromagnetismo
18.3. Ferrimagnetismo
18.4. Imanes metálicos
Imanes blandos
Imanes duros
Imanes superconductores
18.5. Imanes cerámicos
Imanes de baja conductividad
Imanes superconductores

Tras estudiar los principales materiales electrónicos, se terminará la Parte III del libro con el estudio de los materiales magnéticos. Esto requerirá una breve introducción al *magnetismo*. Esta importante rama de la física está íntimamente relacionada con el fenómeno eléctrico tratado en los dos capítulos precedentes. Será necesario tener cuidado en esta introducción en lo relativo al vocabulario básico asociado a las unidades y términos magnéticos. Este vocabulario no resulta generalmente tan familiar como algunos de los tratados previamente (por ejemplo, los conceptos básicos químicos y mecánicos).

Aunque los materiales presentan un comportamiento magnético variado, uno de los más importantes es el *ferromagnetismo*, que, como su nombre indica, está relacionado con las aleaciones metálicas que contienen hierro. La *estructura de dominios* de escala microscópica de estos materiales permite distinguirlos por su respuesta a campos magnéticos. El *ferrimagnetismo* es una sutil variación del comportamiento ferromagnético presente en algunos materiales compuestos cerámicos. Los *imanes metálicos* normalmente se clasifican como «blandos» o «duros» dependiendo de su comportamiento magnético. Esta nomenclatura está convenientemente asociada con la dureza mecánica. Los primeros ejemplos de *materiales magnéticos blandos* son las aleaciones hierro-silicio, utilizadas habitualmente en aplicaciones de potencia eléctrica, donde la magnetización de la aleación (por ejemplo, en el núcleo de un transformador) se invierte con facilidad. En contraste, ciertas aleaciones son *imanes duros*, útiles como *imanes permanentes*. Los *imanes cerámicos* son ampliamente utilizados y se hallan mejor representados por muchos compuestos de *ferrita* basados en la estructura cristalina de la *espinela inversa*. Actualmente existe un sustancial interés en los materiales magnéticos con *superconductividad*. Los cerámicos superconductores, en contraposición a los materiales metálicos, están proporcionando mayores temperaturas de operación y, por lo tanto, mayor potencial de aplicación. Para entender más profundamente la naturaleza de estos diversos materiales magnéticos, se realizará a continuación una breve explicación de los fundamentos del comportamiento magnético.

18.1. MAGNETISMO

En la Figura 18.1 se muestra un sencillo ejemplo de **magnetismo**, fenómeno físico asociado con la atracción de determinados materiales. Un anillo de corriente eléctrica genera una región de atracción física, o **campo magnético**, representado por un conjunto de **líneas de flujo magnético**. La intensidad y dirección del campo magnético en un determinado punto cercano al anillo de corriente viene dada por **H**, una magnitud vectorial. Algunos materiales son magnéticos de forma inherente; esto es, pueden generar un campo magnético sin una corriente eléctrica a escala macroscópica. La barra de imán representada en la Figura 18.2 es un ejemplo. Ésta presenta una orientación *dipolar* (norte-sur) identificable. La mayor utilidad del magnetismo estriba, por supuesto, en la fuerza de atracción que puede proporcionar. La Figura 18.3 ilustra esto mediante la atracción de dos barras de imán adyacentes. Nótese la orientación de las dos barras de imán. El «apareamiento» de los

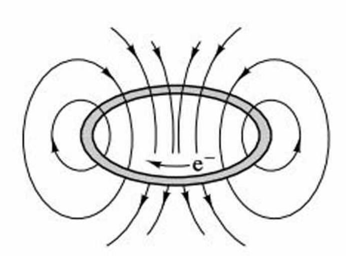


Figura 18.1. En esta ilustración se muestra el campo magnético (representado como líneas de flujo) generado alrededor de una espira de corriente.

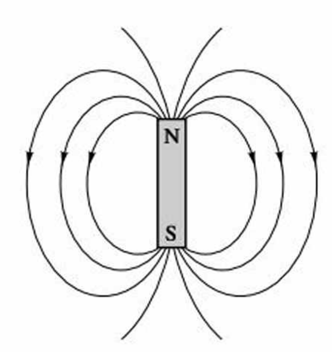


Figura 18.2. Un material magnético puede generar un campo eléctrico sin corriente eléctrica. Esta sencilla barra de imán es un ejemplo.



Figura 18.3. Atracción de dos barras de imán próximas.

dipolos es un símbolo de la interacción entre los electrones orbitales que tiene lugar a escala atómica en los materiales magnéticos. Se volverá a este punto cuando se defina el ferromagnetismo en la sección siguiente.

En el espacio libre que rodea a una fuente de campo magnético, es posible definir la **inducción, B**, cuya magnitud es la **densidad de flujo**. La inducción está relacionada con el **campo magnético, H**, por

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}, \qquad \textbf{(18.1)}$$

donde μ_0 es la **permeabilidad** del vacío. Si un sólido es introducido en el campo magnético, la intensidad de la inducción se verá modificada, pero puede seguir expresándose de forma similar:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \qquad \textbf{(18.2)}$$

donde μ es la permeabilidad del sólido. Es importante observar que esta ecuación básica del comportamiento magnético es análoga a la expresión comúnmente utilizada del comportamiento eléctrico, la ley de Ohm. Si se toma la expresión básica de la ley de Ohm dada en el Capítulo 15,

$$V = IR, \qquad \textbf{(15.1)}$$

y se combina con las definiciones de resistencia y conductividad (también del Capítulo 15),

$$\rho = \frac{RA}{l} \qquad \textbf{(15.2)}$$

y

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \qquad \textbf{(15.3)}$$

se obtiene una forma alternativa de la ley de Ohm:

$$\frac{I}{A} = \sigma \frac{V}{l}. \qquad \textbf{(18.3)}$$

Aquí I/A es la densidad de corriente y V/l es el gradiente de voltaje. Se observa entonces que la inducción magnética (**B**) es análoga a la densidad de corriente y el campo magnético (**H**) es análogo al gradiente de voltaje (campo eléctrico), con la permeabilidad (μ) que corresponde a la conductividad. La presencia de un sólido ha modificado la inducción. La contribución por separado del sólido se observa en la expresión

$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{H} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}), \qquad \textbf{(18.4)}$$

donde **M** se denomina **magnetización** del sólido, y el término $\mu_0\mathbf{M}$ representa el campo magnético inducido «extra» asociado al sólido. Las unidades de estos términos magnéticos son webers[1]/metro cuadrado (Wb/m^2) para B (la intensidad de **B**), webers/amperio · metro ($Wb/A \cdot m$) o henrios[2]/metro (H/m) para μ, y amperios/metro (A/m) para H y M. El valor de μ_0 es $4\pi \times 10^{-7}$ H/m. Algunas veces es conveniente describir el comportamiento magnético de un sólido en función de su **permeabilidad relativa**, μ_r, dada por

$$\mu_r \equiv \frac{\mu}{\mu_0}, \qquad \textbf{(18.5)}$$

que es, por supuesto, adimensional. Las unidades anteriores están en el sistema mks (metro-kilogramo-segundo) y son coherentes con las aceptadas en el SI.

Algunos sólidos, como los altamente conductores cobre y oro, tienen permeabilidades relativas ligeramente menores que 1 (del orden de 0.99995 para ser exactos). Tales materiales presentan **diamagnetismo**. En efecto, la estructura electrónica de los materiales responde al campo magnético aplicado creando un campo ligeramente opuesto. Un gran número de sólidos tienen permeabilidades relativas ligeramente superiores a 1 (entre 1.00 y 1.01). Tales materiales presentan **paramagnetismo**. Su estructura electrónica les permite generar un campo magnético paralelo al campo aplicado, reforzándolo. El efecto magnético de los materiales tanto diamagnéticos como paramagnéticos es pequeño. En la Figura 18.4 se ve un gráfico de B-H para estos dos tipos de materiales. Desde el punto de vista de las propiedades magnéticas, el gráfico B-H es comparable al gráfico σ-ε del com-

---

[1] Wilhelm Eduard Weber (1804-1891), físico alemán, fue durante mucho tiempo colaborador de Gauss. Desarrolló un sistema de unidades eléctricas para complementar el sistema de magnetismo desarrollado por Gauss. También con Gauss, construyó uno de los primeros telégrafos prácticos.

[2] Joseph Henry (1797-1878), físico estadounidense. Como Weber, Henry desarrolló un telégrafo, pero no estaba interesado en una recompensa económica y dejó a Samuel Morse la oportunidad de patentar la idea. Tuvo éxito en la construcción del electroimán más potente de su época y posteriormente desarrolló el concepto del motor eléctrico.

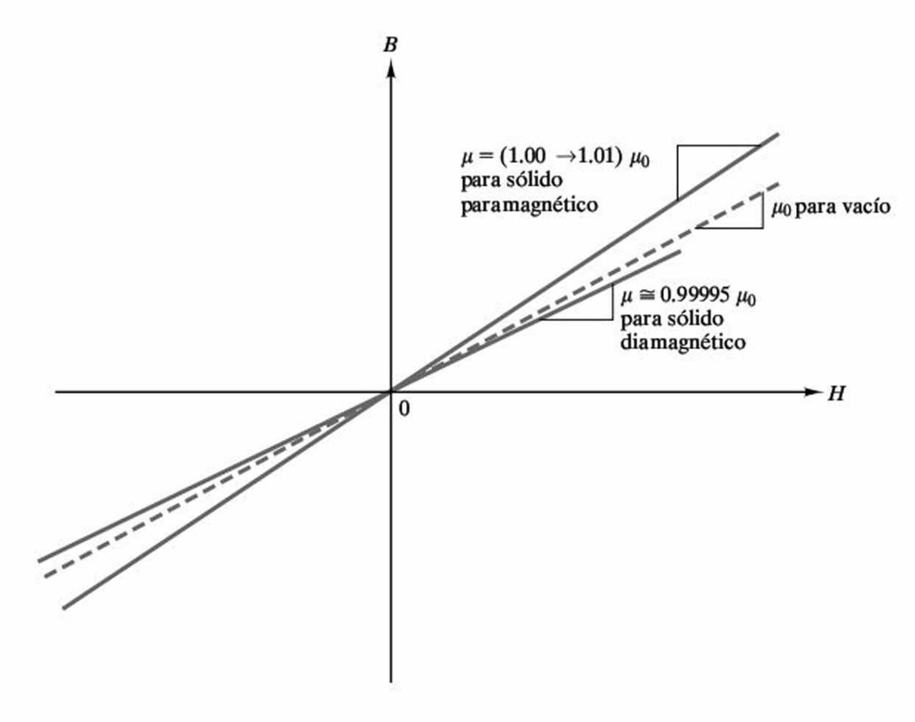


Figura 18.4. Comparación entre diamagnetismo y paramagnetismo en un gráfico de inducción (*B*) frente al campo magnético (*H*). Ninguno de estos fenómenos es de importancia práctica en ingeniería debido al pequeño nivel de inducción que pueden generar.

portamiento mecánico y será utilizado frecuentemente a lo largo de este capítulo. Existe, sin embargo, otra clase de comportamiento magnético, en el cual la permeabilidad relativa es bastante mayor que 1 (hasta 10^6). Tales magnitudes permiten importantes aplicaciones en ingeniería y serán el objeto de la siguiente sección.

EJEMPLO 18.1

Un campo magnético de intensidad 2.0×10^5 amperios/m (creado por un gran imán) es aplicado a un material paramagnético con una permeabilidad relativa de 1.01. Calcúlense los valores de $|\mathbf{B}|$ y $|\mathbf{M}|$.

SOLUCIÓN

Se puede reescribir la Ecuación 18.4 como

$$B = \mu H = \mu_0(H + M),$$

donde

$$B = |\mathbf{B}| \quad \text{y} \quad M = |\mathbf{M}|.$$

Haciendo uso de la primera igualdad, se obtiene

$$B = \mu H = \mu_r \mu_0 H = (1.01)(4\pi \times 10^{-7}\ \text{henrios/m})(2.0 \times 10^5\ \text{amperios/m})$$
$$= 0.254\ \text{henrios} \cdot \text{amperios/m}^2 = 0.254\ \text{Wb/m}^2 = |\mathbf{B}|.$$

Haciendo uso de la segunda igualdad, se obtiene

$$\mu H = \mu_0(H + M)$$

y

$$\mu H - \mu_0 H = \mu_0 M$$

o

$$\frac{\mu}{\mu_0} H - H = M.$$

Y finalmente,

$$M = \left(\frac{\mu}{\mu_0} - 1\right) H = (\mu_r - 1)H = (1.01 - 1)(2.0 \times 10^5 \text{ amperios/m})$$
$$= 2.0 \times 10^3 \text{ amperios/m} = |\mathbf{M}|.$$

PROBLEMA 18.1

En el Ejemplo 18.1 se calcularon la inducción y la magnetización de un material paramagnético bajo un campo magnético aplicado de 2.0×10^5 amperios/m. Repítase el cálculo para el caso de otro material paramagnético con una permeabilidad relativa de 1.005.

18.2. FERROMAGNETISMO

En algunos materiales la inducción se ve acusadamente incrementada con la intensidad del campo. La Figura 18.5 ilustra este fenómeno (conocido como **ferromagnetismo**), que presenta un importante contraste con el comportamiento lineal simple de la Figura 18.4. El término ferromagnetismo procede de la temprana asociación de este fenómeno con materiales que contenían hierro. Se puede retomar de la Sección 15.4 que los materiales ferroeléctricos se denominan así porque presentan un gráfico de polarización frente al campo eléctrico similar a la curva *B-H* de la Figura 18.5. En general, los materiales ferroeléctricos no contienen hierro de forma significativa.

Las flechas en la Figura 18.5 permiten seguir la inducción, B, en función de la intensidad del campo magnético aplicado, H. Inicialmente la muestra estudiada se encontraba «desmagnetizada», con $B = 0$ en ausencia de un campo ($H = 0$). La aplicación inicial del campo genera un ligero aumento de la inducción, comparable con el de los materiales paramagnéticos. Sin embargo, tras un pequeño incremento del campo, tiene lugar un pronunciado aumento de la inducción. Con un mayor aumento de la intensidad del campo, la intensidad de la inducción alcanza la **inducción de saturación**, B_s. La magnetización, M, introducida en la Ecuación 18.4, es, de hecho, la cantidad que se satura. Una inspección detallada de esa ecuación

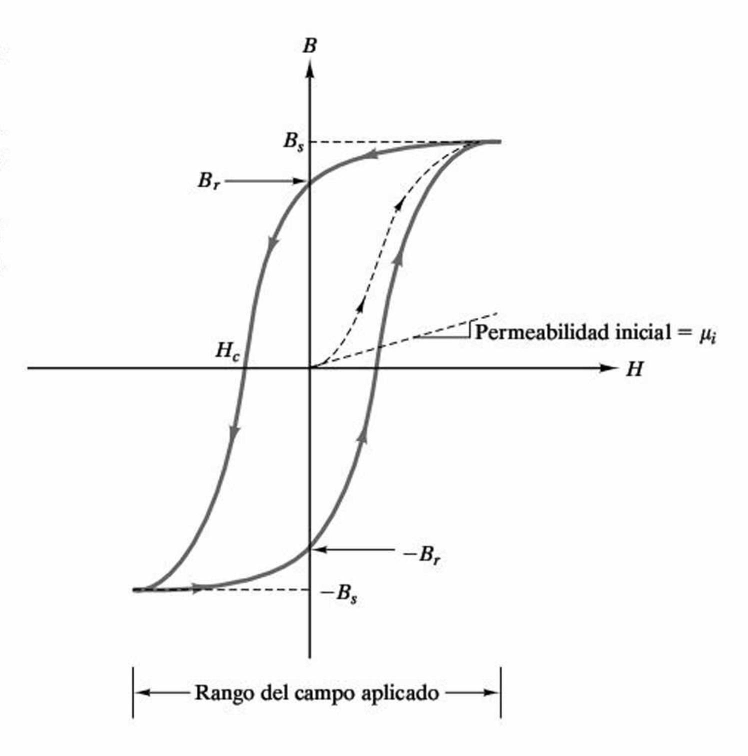


Figura 18.5. En contraste con la Figura 18.4, el gráfico *B-H* de un material ferromagnético pone de manifiesto su utilidad en aplicaciones en ingeniería. Durante la magnetización inicial (representada por una línea discontinua) tiene lugar un gran incremento de *B*. La inducción alcanza un valor de saturación (B_s) tras aplicar un campo magnético suficiente. La mayor parte de esa inducción se mantiene tras la eliminación del campo (B_r = inducción remanente). Es necesario un campo coercitivo para reducir la inducción a cero. Mediante una aplicación cíclica del campo entre los márgenes indicados, el gráfico *B-H* sigue continuamente la línea continua representada. Esto se conoce como ciclo de histéresis.

indica que B, que incluye la contribución de $\mu_0 H$, continuará aumentando a medida que se incremente H. Ya que la intensidad de B es mucho mayor que $\mu_0 H$ en el momento de la saturación, B parece estabilizarse, y por ello se utiliza en general la expresión «inducción de saturación». De hecho, la inducción nunca se satura realmente.

Tan importante como el alto valor de B_s es el hecho de que mucha de esa inducción se mantiene tras la desaparición del campo (flechas hacia la izquierda): la inducción cae hasta un valor no nulo, **inducción remanente,** B_r, con un campo magnético $H = 0$. Para eliminar esta inducción remanente, el campo debe ser invertido. Así, B se reduce a cero cuando se alcanza un **campo coercitivo** (a veces denominado **fuerza coercitiva**) H_c. Al continuar aumentando la magnitud del campo invertido, el material puede saturarse de nuevo (en una inducción $-B_s$). Como antes, aparece una inducción remanente ($-B_r$) cuando el campo es eliminado. La línea discontinua de la Figura 18.5 representa la magnetización inicial, pero la línea continua representa un camino completamente reversible que puede ser recorrido continuamente mientras el campo continúe aumentando y disminuyendo cíclicamente entre los extremos indicados. La línea continua se conoce como **ciclo de histéresis**.

Entender la naturaleza del ciclo de histéresis requiere explorar tanto la estructura a escala atómica como la estructura a escala microscópica de este material. Como se apuntó en la Sección 18.1, una espira de corriente es la fuente de un campo magnético con una determinada orientación (*véase* la Figura 18.1). Esto proporciona un primer modelo de la contribución magnética del movimiento orbital de los electrones dentro del átomo. Más importante para esta explicación es la contri-

bución magnética del **espín del electrón**. Este fenómeno se compara muchas veces con el movimiento de rotación de los planetas, independiente de su movimiento de traslación. Aunque es un concepto útil para visualizar esta contribución, el espín del electrón es en realidad un efecto relativista asociado con el momento angular intrínseco del electrón. En cualquier caso, la magnitud del dipolo magnético o **momento magnético** debido al espín del electrón es el **magnetón de Bohr**[3], μ_B ($= 9.27 \times 10^{-24}$ A·m^2). Puede ser una cantidad positiva o negativa, dependiendo del sentido de giro del electrón. La orientación del espín es, por supuesto, relativa, pero es importante a efectos de la contribución magnética de los electrones asociados. En una capa atómica llena, los electrones están emparejados con electrones de espín opuesto, proporcionando un momento magnético neto nulo ($+\mu_B - \mu_B = 0$). La configuración de los electrones en un átomo fue expuesta en la Sección 2.1 y se encuentra más detallada en el Apéndice 1. Puede observarse en el Apéndice 1 que el ordenamiento de los electrones en las capas orbitales tiene lugar de manera ordenada y sistemática desde el primer elemento (hidrógeno) hasta el elemento 18 (argón). El patrón de adición de electrones cambia, sin embargo, más allá del elemento 18. Los electrones son primero añadidos al orbital 4*s* en los elementos 19 (potasio) y 20 (calcio), y las posteriores adiciones requieren volver atrás para llenar el orbital 3*d*. Tener un orbital interno sin llenar crea la posibilidad de tener electrones desapareados. Éste es precisamente el caso de los elementos 21 (escandio) a 28 (níquel). A éstos se les da el nombre de **elementos de transición**, esto es, elementos de la tabla periódica que presentan un cambio gradual desde los elementos fuertemente electropositivos de los grupos I A y II A a los elementos más electronegativos de los grupos I B y II B. Los elementos 21 a 28 son, de hecho, el primer grupo de los elementos de transición. Una inspección detallada del Apéndice 1 revela la existencia de grupos adicionales de elementos en los cuales los orbitales se llenan sistemáticamente proporcionando algunos electrones desapareados. En la Figura 18.6 se presenta más detalladamente la estructura electrónica del orbital 3*d* en los elementos de transición. Cada electrón desapareado contribuye con un magnetón de Bohr a la «naturaleza magnética» del metal. El número de magnetones de Bohr por elemento se da en la citada figura. Puede verse que el hierro (elemento 26) es un elemento de transición y tiene cuatro electrones desapareados, y, consecuentemente, una contribución de $4\mu_B$. Así, el ferromagnetismo se relaciona claramente con el hierro, pero podemos identificar más elementos de transición con el mismo comportamiento.

Puede ahora observarse por qué los elementos de transición tienen altos valores de inducción. Si los átomos adyacentes de una estructura cristalina tienen sus momentos magnéticos alineados, el resultado es un sustancial momento magnético en el bloque cristalino (Figura 18.7). La tendencia de los átomos adyacentes a alinear sus momentos magnéticos es una consecuencia de la **interacción de inter-**

---

[3] Niels Henrik David Bohr (1885-1962), físico danés, fue la persona más importante en el desarrollo de la física atómica. Será probablemente más recordado por su desarrollo del modelo del átomo de hidrógeno, que le ayudó a explicar su espectro característico.

Número atómico	Elemento	Estructura electrónica del orbital 3*d*					Momento (μ_B)
21	Sc	↑					1
22	Ti	↑	↑				2
23	V	↑	↑	↑			3
24	Cr	↑	↑	↑	↑	↑	5
25	Mn	↑	↑	↑	↑	↑	5
26	Fe	↑↓	↑	↑	↑	↑	4
27	Co	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3
28	Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	2
29	Cu	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0

↑ = orientación del spin

Figura 18.6. Estructura electrónica del orbital 3*d* en los metales de transición. Los electrones desapareados contribuyen a la naturaleza magnética de estos metales.

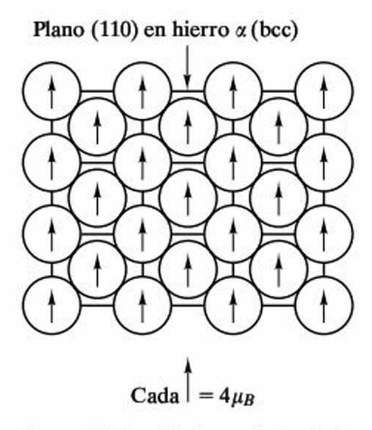


Figura 18.7. El alineamiento de los momentos magnéticos de átomos adyacentes es la causa del alto momento magnético neto (B_s en un gráfico *B-H*) del sólido. En este ejemplo se trata de hierro bcc puro a temperatura ambiente.

cambio entre los espines de electrones de átomos adyacentes. Éste es un sencillo ejemplo de cómo la configuración electrónica estabiliza el sistema como un todo. Como tal, este caso es análogo a los electrones compartidos del enlace covalente (Sección 2.3). La interacción de intercambio es una función sensible a la cristalografía. En hierro α, el grado de interacción (y la inducción de saturación resultante) varía con la dirección cristalográfica. Más significativamente, el hierro γ es paramagnético. Esto permite que el acero inoxidable austenítico (Sección 11.1) pueda ser utilizado en diseños que requieren aceros «no magnéticos».

La Figura 18.7 muestra cómo es posible un alto valor de inducción (B_s), pero también surge una nueva pregunta en cuanto a cómo la inducción puede llegar a cero. La respuesta a esta cuestión y la explicación sobre la forma del ciclo ferromagnético de histéresis proviene de un nivel microestructural. El caso de un cristal de hierro sin magnetizar con $B = 0$ se muestra en la Figura 18.8. La microestructura está compuesta por **dominios magnéticos**, que tienen una apariencia similar a los granos policristalinos. Sin embargo, esta ilustración representa un único cristal. Todos los dominios magnéticos tienen una dirección cristalográfica común. Los dominios adyacentes difieren, no en la orientación cristalográfica, sino en la orientación de los momentos magnéticos. Tomando volúmenes iguales de momentos orientados de forma opuesta, el efecto neto es una inducción nula. El notable aumento de la inducción durante la magnetización inicial se debe a que una fracción importante de los momentos atómicos se orienta según una dirección paralela a la del campo aplicado (Figura 18.9). En efecto, los dominios favorablemente orientados con el campo aplicado «crecen» a expensas de aquéllos que no lo están. Se puede apreciar la facilidad con que este crecimiento tiene lugar observando la «estructura» magnética de la frontera entre dominios adyacentes. Una pared de do-

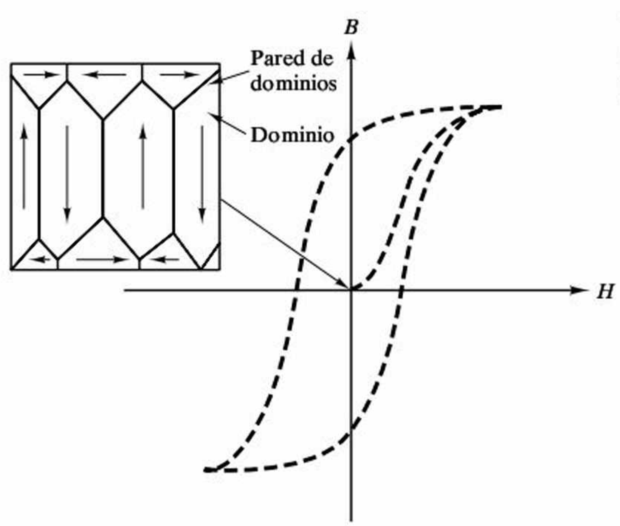


Figura 18.8. La estructura de dominios magnéticos de un cristal de hierro sin magnetizar tiene $B = 0$ a pesar de que los diferentes dominios poseen el alto momento magnético indicado en la Figura 18.7.

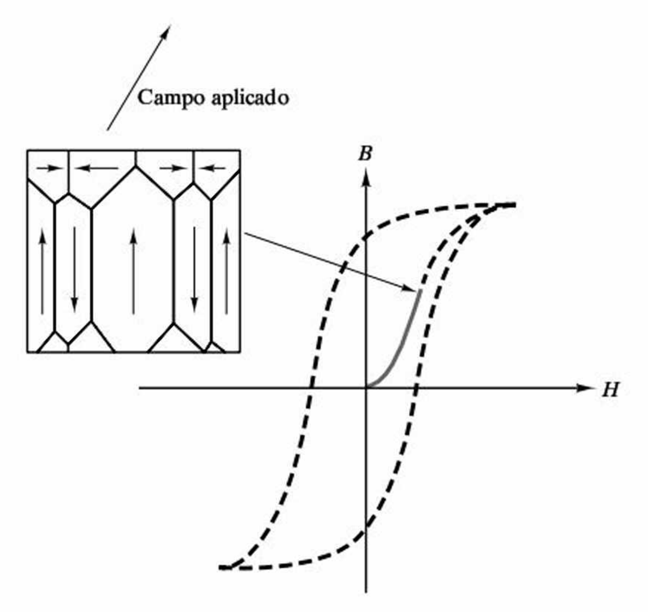


Figura 18.9. El pronunciado ascenso de B durante la magnetización inicial es debido al crecimiento de los dominios magnéticos.

minio o **pared de Bloch**[4], mostrada en la Figura 18.10, es una estrecha región en la cual la orientación de los momentos atómicos gira 180°. Durante el crecimiento de los dominios magnéticos, las paredes de éstos se desplazan, favoreciendo los dominios mejor orientados con el campo aplicado. La Figura 18.11 muestra la microestructura de los dominios durante el ciclo de histéresis ferromagnético.

---

[4] Felix Bloch (1905-1983), físico suizo-estadounidense. Además de sus contribuciones en el campo del magnetismo de estado sólido, el trabajo de Bloch en la física nuclear llevó al desarrollo de la resonancia magnética nuclear, una importante contribución al campo de la química analítica y, más recientemente, a las imágenes médicas.

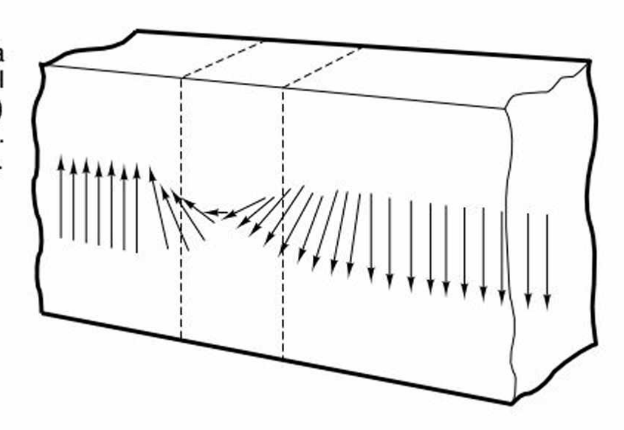


Figura 18.10. La pared del dominio es una estrecha región en la que los momentos atómicos cambian de orientación 180°. El movimiento de las paredes de los dominios (Figuras 18.8 y 18.9) es simplemente un desplazamiento de esta región de reorientación. No se requiere migración atómica.

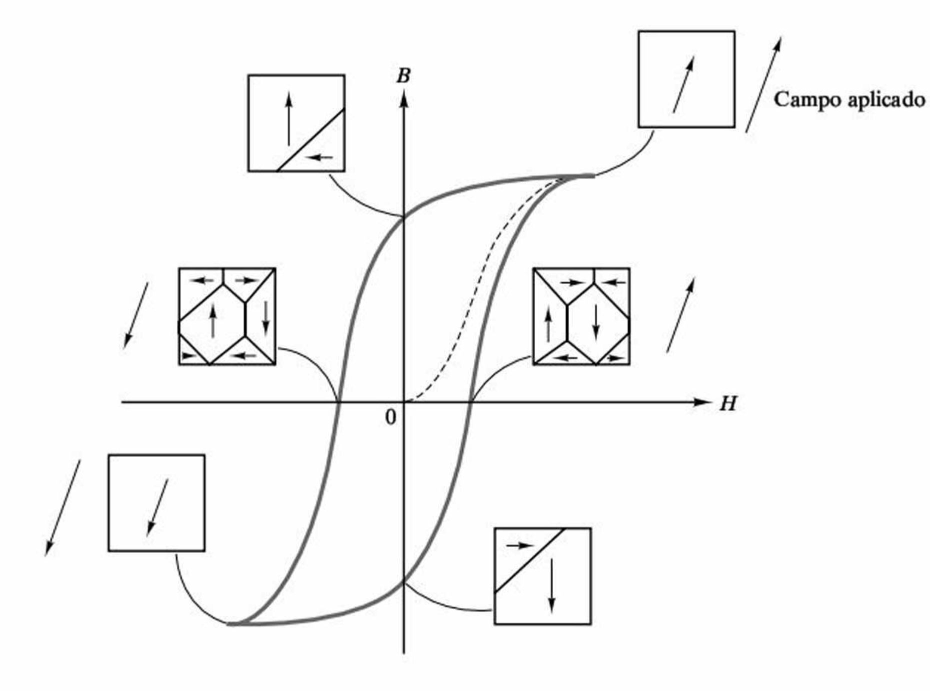


Figura 18.11. Resumen de las microestructuras de los dominios magnéticos durante el transcurso de un ciclo de histéresis ferromagnética.

EJEMPLO 18.2

La estructura electrónica de los orbitales 3*d* para una serie de metales de transición (Sc a Cu) se muestra en la Figura 18.6. Hágase una figura similar para los orbitales 4*d* (y los resultantes momentos magnéticos) para la serie del Y al Pd.

SOLUCIÓN

La figura puede hacerse fundamentalmente por inspección. La población del orbital 4*d* puede obtenerse del Apéndice 1. Al llenar los orbitales *d*, debe tenerse en cuenta que los pares de electrones son el «último recurso» cuando se ven involucrados más de cinco electrones.

Número atómico	Elemento	Estructura electrónica de 4*d*					Momento (μ_B)
39	Y	↑					1
40	Zr	↑	↑				2
41	Nb	↑	↑	↑	↑		4
42	Mo	↑	↑	↑	↑	↑	5
43	Tc	↑↓	↑	↑	↑	↑	4
44	Ru	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3
45	Rh	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	2
46	Pd	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0

EJEMPLO 18.3

Los siguientes datos se han obtenido de una aleación CuNiFe (cobre-níquel-hierro) durante la generación de un ciclo de histéresis ferromagnético estable como el de la Figura 18.5:

H (amperios/m)	*B* (Wb/m²)
6×10^4	0.65 (punto de saturación)
1×10^4	0.58
0	0.56
-1×10^4	0.53
-2×10^4	0.46
-3×10^4	0.30
-4×10^4	0
-5×10^4	−0.44
-6×10^4	−0.65

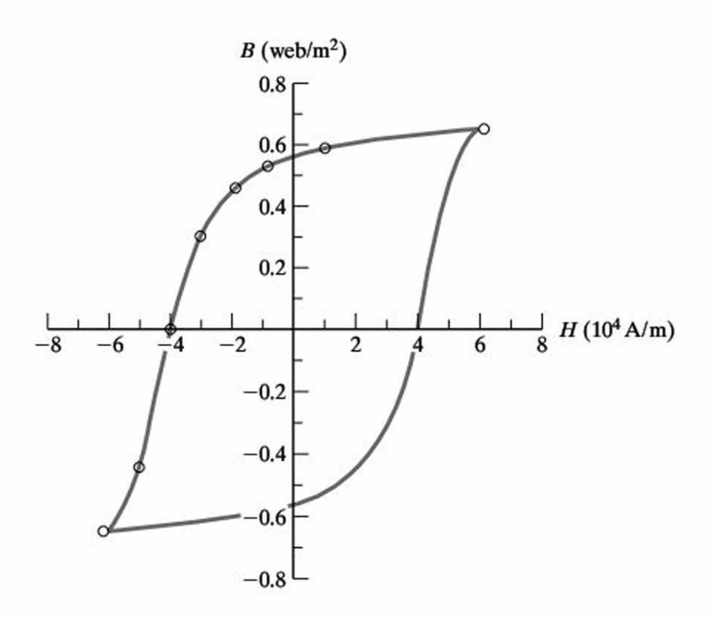
(a) Dibújense los datos.

(b) ¿Cuál es la inducción remanente?

(c) ¿Cuál es el campo coercitivo?

Solución

(a) Una representación de los datos revela una mitad del ciclo de histéresis. La otra mitad puede ser dibujada como la imagen reflejada:



(b) $B_r = 0.56$ Wb/m^2 (en $H = 0$).

(c) $H_c = -4 \times 10^4$ A/m (en $B = 0$).

Nota. El uso del signo negativo de H_c es algo arbitrario debido a la simetría del ciclo de histéresis.

PROBLEMA 18.2

En el Ejemplo 18.2 se mostraron la estructura electrónica y los momentos magnéticos resultantes para los orbitales 4*d* de una serie de metales de transición. Genérese una representación similar para los orbitales 5*d* de la serie del Lu al Au.

PROBLEMA 18.3

Como se indicó al comienzo de la Sección 18.2, es la magnetización y no la inducción la que se satura durante la histéresis ferromagnética. **(a)** Para el caso del Ejemplo 18.3, ¿cuál es la inducción de saturación? **(b)** ¿Cuál es la magnetización de saturación en ese punto?

18.3. FERRIMAGNETISMO

El ferromagnetismo es la base de la mayoría de los imanes metálicos de utilidad que se expondrán en la Sección 18.4. Los imanes cerámicos (Sección 18.5) se basan en un fenómeno ligeramente diferente. En cuanto a la histéresis, como se muestra en la Figura 18.5, el comportamiento es básicamente el mismo. Sin embargo, la estructura cristalina de la mayoría de los cerámicos magnéticos comunes implica un **emparejamiento antiparalelo** (paralelos pero con sentidos contrarios)

de los espines de los electrones, reduciendo por tanto el momento magnético neto que es posible alcanzar en los metales. Este fenómeno se distingue del ferromagnetismo mediante un nombre ligeramente diferente, denominándose **ferrimagnetismo**. Dado que la naturaleza de la estructura de dominios y su movimiento (asociado con la histéresis, como se mostró en la Figura 18.11) no difiere de un fenómeno a otro, se volverá a la diferencia existente a escala atómica. Los imanes cerámicos comerciales más importantes están asociados con la estructura cristalina de la *espinela* ($MgAl_2O_4$), ilustrada en la Figura 3.15. Ésta fue una de las estructuras cristalinas más complejas de las tratadas en el Capítulo 3. La celda unidad cúbica contiene 56 iones, de los cuales 32 son aniones O^{2-}. El comportamiento magnético está asociado con la posición de los restantes 24 cationes. Por supuesto, la estructura de la espinela en sí misma no es magnética ya que ni el Mg^{2+} ni el Al^{3+} son iones de un metal de transición. Sin embargo, algunos compuestos que contienen iones de metales de transición cristalizan en esta estructura. Un número aún más grande cristaliza en la estructura estrechamente relacionada de la *espinela inversa*, también vista en la Sección 3.3. En la estructura de espinela «normal», los iones bivalentes (M_{I}^{2+}) se encuentran coordinados tetraédricamente por iones O^{2-}, y los iones trivalentes (M_{II}^{3+}), octaédricamente. Esto corresponde a 8 iones bivalentes y 16 trivalentes por celda unidad. En la estructura de la espinela inversa, los iones trivalentes ocupan los huecos tetraédricos y la mitad de los octaédricos. Los iones bivalentes ocupan la restante mitad de los huecos octaédricos. Esto corresponde a 16 iones trivalentes divididos a partes iguales entre los huecos tetraédricos y octaédricos. Los 8 iones bivalentes están, entonces, localizados en los huecos octaédricos.

El modelo histórico de un material magnético es la **magnetita** ($Fe_3O_4 = FeFe_2O_4$), con los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} distribuidos en la configuración de la espinela inversa. La necesidad de hacer un inventario detallado de la distribución de los cationes en las diferentes posiciones posibles se debe a un importante hecho: los momentos magnéticos de los cationes en los huecos tetraédricos y octaédricos son antiparalelos. Por tanto, la distribución por igual de los iones trivalentes en estos huecos de la estructura de la espinela inversa lleva a una cancelación de su contribución al momento magnético neto del cristal. El momento neto viene entonces proporcionado por los iones bivalentes. El número de magnetones de Bohr proporcionados por varios iones de metales de transición se resume en la Tabla 18.1. Usando esta tabla puede predecirse que el momento magnético neto de una celda unidad de magnetita es ocho veces el momento magnético del ion bivalente Fe^{2+} ($= 8 \times 4\ \mu_B = 32\ \mu_B$), que se encuentra muy cerca del valor de 32.8 μ_B medido basándose en la saturación de inducción de la magnetita.

EJEMPLO 18.4

En el texto, el momento magnético calculado de una celda unidad de magnetita (32 μ_B) se encontraba muy cerca de los 32.8 μ_B medidos experimentalmente. Hágase un cálculo similar para la ferrita de níquel, con un valor medido de 18.4 μ_B.

Tabla 18.1. Momento magnético de varios iones de metales de transición.

Ion	Momento (μ_B)[a]
Mn^{2+}	5
Fe^{2+}	4
Fe^{3+}	5
Co^{2+}	3
Ni^{2+}	2
Cu^{2+}	1

[a] μ_B = 1 magnetón de Bohr = 9.27×10^{-24} A·m².

SOLUCIÓN

Como en el caso de la magnetita, hay un número igual de iones Fe^{3+} en huecos tetraédricos y octaédricos (antiparalelos). El momento magnético neto es determinado exclusivamente por los 8 iones bivalentes (Ni^{2+}). Utilizando la Tabla 18.1, se obtiene

$$\text{momento magnético/celda unidad} = (\text{n.º } Ni^{2+}/\text{celda unidad}) \times (\text{momento } Ni^{2+})$$
$$= 8 \times 2\ \mu_B = 16\ \mu_B.$$

Nota. Este cálculo representa un error de

$$\frac{18.4 - 16}{18.4} \times 100\% = 13\%.$$

Esta discrepancia es grande debido a la falta de una estequiometría perfecta en el material comercial de ferrita, proporcionando alguna contribución al momento magnético neto del Fe^{3+}.

EJEMPLO 18.5

¿Cuál será la saturación de magnetización, $|\boldsymbol{M}_s|$, para la ferrita de níquel descrita en el Ejemplo 18.4? (El parámetro reticular de la ferrita de níquel es 0.833 nm.)

SOLUCIÓN

La magnetización se define sobre la base de la Ecuación 18.4 como la densidad de volumen de los momentos magnéticos dipolares. El momento magnético por celda unidad (admitiendo saturación, por ejemplo, la alineación paralela de ocho momentos de Ni^{2+}) se obtuvo en el Ejemplo 18.4 igual a 18.4 μ_B. Por tanto, la saturación de magnetización es

$$|M_s| = \frac{18.4\ \mu_B}{\text{vol. de celda unidad}} = \frac{(18.4)(9.274 \times 10^{-24}\ \text{A}\cdot\text{m}^2)}{(0.833 \times 10^{-9}\ \text{m})^3} = 2.95 \times 10^5\ \text{A/m}.$$

PROBLEMA 18.4

Calcúlese el momento magnético de una celda unidad de ferrita de cobre. (*Véase* el Ejemplo 18.4.)

PROBLEMA 18.5

Calcúlese la magnetización de saturación de la ferrita de cobre descrita en el Problema 18.4. (El parámetro reticular de la ferrita de cobre es 0.838 nm.) (*Véase* el Problema 18.5.)

18.4. IMANES METÁLICOS

Los **imanes metálicos** comerciales más importantes son **ferromagnéticos**. En general, esos materiales se clasifican como blandos o duros. Los materiales ferromagnéticos con paredes de dominios magnéticos que se mueven fácilmente cuando se aplica un campo se denominan **imanes blandos**. Aquellos con menor movilidad de las paredes de los dominios se denominan **imanes duros**. Los factores estructurales y constitutivos que llevan a la dureza magnética son generalmente los mismos que los que provocan la dureza mecánica (*véase* la Sección 6.4). La apariencia relativa del ciclo de histéresis de los materiales duros y blandos se muestra en la Figura 18.12. Hasta el reciente desarrollo de los cerámicos superconductores, los mejores ejemplos de imanes superconductores eran ciertos metales, como el Nb y sus aleaciones.

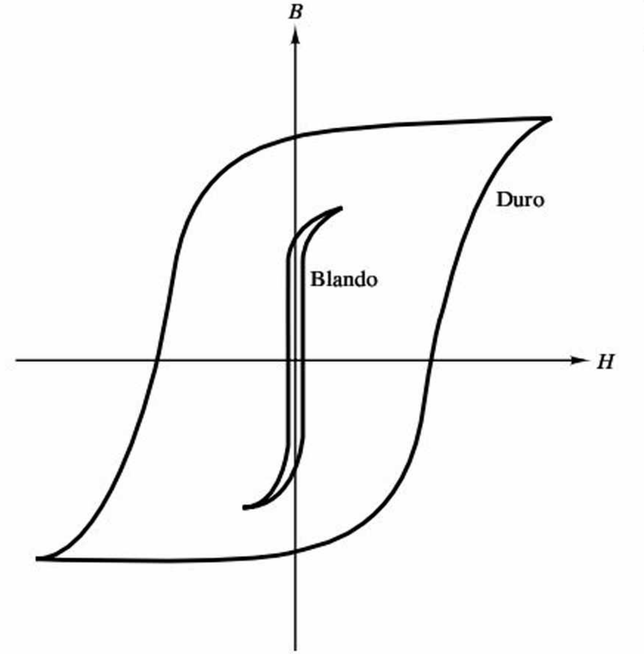


Figura 18.12. Comparación entre los ciclos de histéresis de un imán duro y un imán blando.

IMANES BLANDOS

La mayor utilización de los materiales magnéticos tiene lugar en la generación de potencia. Un ejemplo es el núcleo ferromagnético de un transformador. Esta aplicación requiere un imán blando. El área encerrada por el ciclo ferromagnético de histéresis representa la energía consumida en el recorrido de todo el ciclo. En aplicaciones de potencia de corriente alterna (ca) el ciclo debe recorrerse a frecuencias de 50 a 60 Hz (hercios[5], o ciclos por segundo) e incluso mayores. Como resultado, la pequeña área encerrada por el ciclo de histéresis de un imán blando (Figura 18.12) proporciona una fuente mínima de **pérdidas de energía**. Por supuesto, es importante que el área sea pequeña, pero también es igualmente deseable una alta inducción de saturación (B_s) para minimizar el tamaño del núcleo del transformador.

Una segunda fuente de pérdidas de energía en aplicaciones de energía alterna es la generación de una corriente eléctrica oscilante (**corriente inducida**) provocada por un campo magnético oscilante. Las pérdidas de energía provienen directamente del **calentamiento Joule**[6] ($= I^2R$, donde I es la corriente y R es la resistencia). Estas pérdidas se pueden reducir incrementando la resistividad del material. A primera vista, el incremento de resistividad puede parecer que incrementa el término I^2R porque es proporcional a la resistencia, R. Pero la reducción de corriente, I, elevada al cuadrado, compensa sobradamente el incremento de R ($I^2R = [V^2/R^2]R = V^2/R$). Por esta razón las aleaciones hierro-silicio de alta resistencia han sustituido a los aceros al carbono no aleados en aplicaciones de potencia de baja frecuencia[7]. La adición de silicio también incrementa la permeabilidad magnética y, consecuentemente, B_s. Una mejora adicional de las propiedades magnéticas se produce por el laminado en frío de las láminas de acero al silicio. Esto tiene la ventaja de conseguir una mayor permeabilidad a lo largo de ciertas direcciones cristalográficas. La producción de tales **orientaciones preferentes** o **microestructura orientada** se muestra en la Figura 18.13. La Figura 18.14 proporciona una comparación de la magnetización inicial de tres materiales: fundición de hierro al carbono (3 por ciento en peso de carbono), una aleación de hierro con un 3.25 por ciento de silicio de orientación aleatoria, y una aleación de hierro con un 3.25 por ciento en peso de silicio de orientación (100) [001]. En la Tabla 18.2 se presentan algunas propiedades magnéticas típicas de varios metales magnéticos

[5] Heinrich Rudolf Herz (1857-1894), físico alemán. Aunque murió muy joven, fue uno de los científicos más importantes del siglo XIX. Su principal logro fue la demostración experimental de la naturaleza de las ondas electromagnéticas.

[6] James Prescott Joule (1818-1889), físico inglés. El descubrimiento de la cantidad de calor producida por una corriente eléctrica fue un logro de Joule con casi veinte años. Sus incesantes esfuerzos por perfeccionar la medida del equivalente mecánico al calor llevaron a la unidad fundamental de energía que lleva su nombre. Joule se convirtió hacia el ocaso de su vida en uno de los científicos ingleses de mayor renombre. Su reconocimiento se vio obstaculizado durante algún tiempo porque su investigación científica la llevó a cabo al mismo tiempo que administraba un negocio familiar, una destilería.

[7] Debe recordarse el pie de página sobre la bibliográfica de Augustin Charpy, inventor del test de impacto de Charpy. El desarrollo de los aceros al silicio en aplicaciones de potencia fue uno de sus muchos logros.

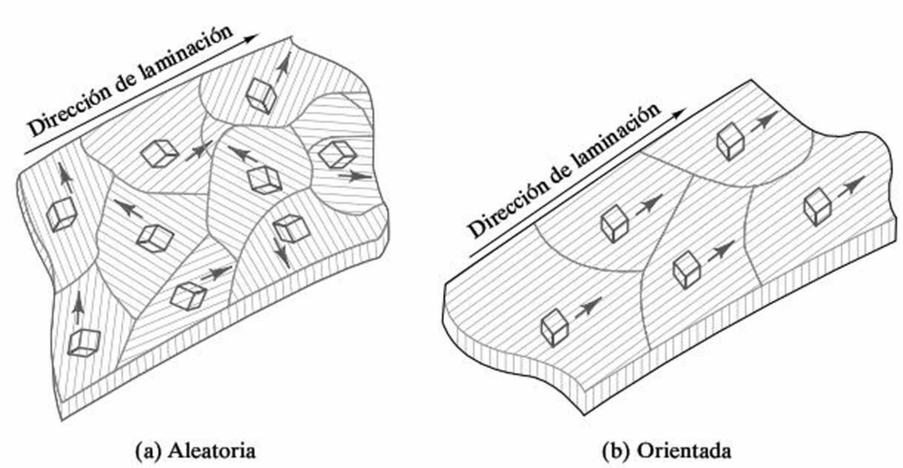


Figura 18.13. Comparación entre las microestructuras (a) aleatoria y (b) orientada (con orientación preferente) de una lámina de aleación policristalina de hierro-silicio. La orientación preferente es el resultado de una laminación en frío. Los cubos representan la orientación (no el tamaño) de las celdas unidad en cada grano de la estructura cristalina. La orientación preferente (b) se denomina (100)[001], correspondiente al plano y dirección de las celdas unidad relativo a la geometría de la lámina. La Figura 18.14 muestra cómo la microestructura con orientación obtiene ventajas de la anisotropía cristalográfica de las propiedades magnéticas. (De R. M. Rose, L. A. Shepard y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronic Properties*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1966.)

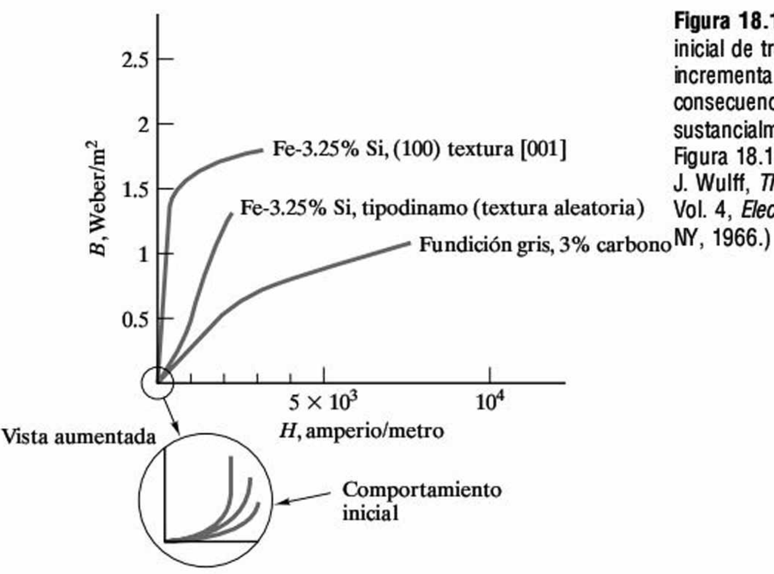


Figura 18.14. Comparación de la magnetización inicial de tres aleaciones férreas. La adición de silicio incrementa la permeabilidad magnética y, como consecuencia, B_s. La orientación preferente incrementa sustancialmente la magnetización inicial (*véase* la Figura 18.13). (De R. M. Rose, L. A. Shepard y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronic Properties*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1966.)

blandos. Las aleaciones hierro-níquel enumeradas proporcionan mayores permeabilidades en campos más débiles. Esto permite unas mejores prestaciones en los equipos de comunicación de alta fidelidad, con el sacrificio de la inducción de saturación.

Una de las primeras aplicaciones comerciales de los metales amorfos (*véanse* las Secciones 4.5 y 11.1) ha sido como cintas en aplicaciones de imanes suaves.

Tabla 18.2. Propiedades magnéticas típicas de varios materiales magnéticos blandos.

Material	Permeabilidad relativa inicial (μ_r en $B \sim 0$)	Pérdidas por histéresis (J/m^3 por ciclo)	Inducción de saturación (Wb/m^2)
Lingote de hierro	250	500	2.16
Fe − 4% Si, aleatorio	500	50-150	1.95
Fe − 4% Si, orientado	15 000	35-140	2.00
Permalloy 45 (45% Ni − 55% Fe)	2700	120	1.60
Mumetal (75% Ni − 5% Cu − 2% Cr − 18% Fe)	30 000	20	0.80
Supermalloy (79% Ni − 15% Fe − 5% Mo)	100 000	2	0.79
Aleaciones férreas amorfas			
(80% Fe − 20% B)	—	25	1.56
(82% Fe − 10% B − 8% Si)	—	15	1.63

Fuente: R. M. Rose, L. A. Shepard y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, *Electronic Properties*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1966, y J. J. Gilman, «Ferrous Metallic Glasses», *Metal Progress*, julio 1979.

Estas aleaciones férreas difieren químicamente de los aceros convencionales en que, en lugar del carbono, es el boro el principal elemento aleante. La ausencia de bordes de grano en estos materiales facilita el movimiento de las paredes de los dominios. Esto se ve aparejado con una relativamente alta resistividad que hace a estos materiales atractivos en aplicaciones tales como núcleos de transformador. La Tabla 18.2 incluye datos de aleaciones férreas amorfas. En la Sección 20.3 se incluye un estudio del diseño del núcleo de un transformador mediante el uso de un metal amorfo.

IMANES DUROS

Aunque usados raramente en aplicaciones de potencia de corriente alterna, los imanes duros (Figura 18.12) son ideales como **imanes permanentes**. El gran área contenida en el ciclo de histéresis, que implica grandes pérdidas en corriente alterna, define simultáneamente la «potencia» de un imán permanente. Concretamente, el producto de B y H en la zona de desmagnetización del ciclo de histéresis alcanza un valor máximo, $(BH)_{max}$, que es una medida de esta potencia (Figura 18.15). La Tabla 18.3 proporciona valores de $(BH)_{max}$ para varios imanes duros. En el ámbito comercial son especialmente importantes las aleaciones de alnico.

IMANES SUPERCONDUCTORES

En la Sección 15.3 se introdujo la interesante propiedad de la superconductividad. Aunque aún se halla en la etapa de desarrollo, los **imanes superconductores** están

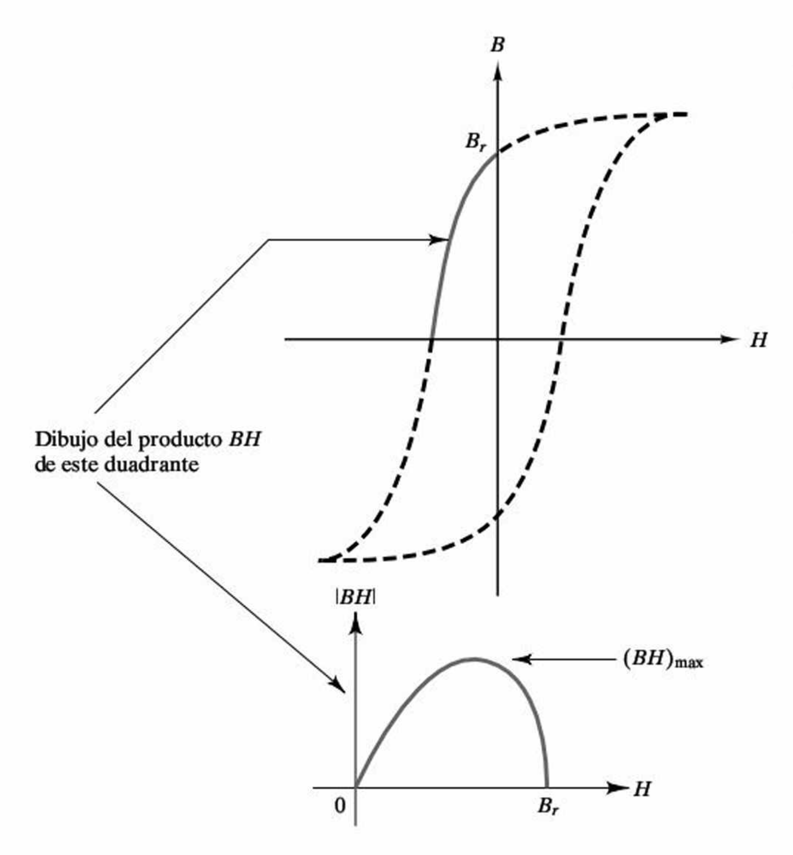


Figura 18.15. Dibujando los datos del cuadrante de desmagnetización del ciclo de histéresis se demuestra el valor máximo del producto, $(BH)_{max}$. Esta cantidad es una medida adecuada de la «potencia» de los imanes permanentes. La Tabla 18.3 proporciona $(BH)_{max}$ para varios imanes duros.

Tabla 18.3. Máximos productos de *BH* para varios metales magnéticos duros.

Aleación	$(BH)_{max}$(A · Wb/m^3)
Samario-cobalto	120 000
Platino-cobalto	70 000
Alnico	36 000

Fuente: Datos de R. A. Flinn y P. K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 2nd ed., Houghton Mifflin Company, Boston, MA, 1981.

demostrando importantes aplicaciones potenciales. Los imanes metálicos superconductores hacen posible los solenoides de alto campo sin consumo continuo de energía y los circuitos de computadora de alta velocidad de conmutación. La principal barrera para una mayor aplicación ha estado en la relativamente baja temperatura crítica, T_c, a partir de la cual se pierde el comportamiento superconductor. El acelerado progreso actual en la obtención de mayores valores de T_c mediante el desarrollo de nuevos óxidos lleva a la posibilidad de una revolución en las aplicaciones de los materiales magnéticos. El desarrollo de nuevos superconductores con alta T_c se describe en la Sección 15.3. Los imanes cerámicos superconductores son estudiados más profundamente en la Sección 18.5.

EJEMPLO 18.6

Los datos del Ejemplo 18.3 son representativos de un imán duro. Calcúlense las pérdidas de energía de ese imán (el área dentro del ciclo).

SOLUCIÓN

La medida del área del dibujo del Ejemplo 18.3 proporciona

$$\text{área} = 8.9 \times 10^4 \text{ (A/m) (Wb/m}^2\text{)} = 8.9 \times 10^4 \, \frac{\text{A} \cdot \text{Wb}}{\text{m}^3}.$$

Un amperio · weber = 1 julio. El área es, por tanto, una densidad volumétrica de energía, o

$$\text{pérdida de energía} = 8.9 \times 10^4 \text{ J/m}^3 = 89 \text{ kJ /m}^3 \text{ (por ciclo).}$$

Nota. Una comparación de estos resultados con los valores dados en la Tabla 18.2 para materiales magnéticos suaves pone de manifiesto la desventaja del uso de imanes duros en aplicaciones de corriente alterna.

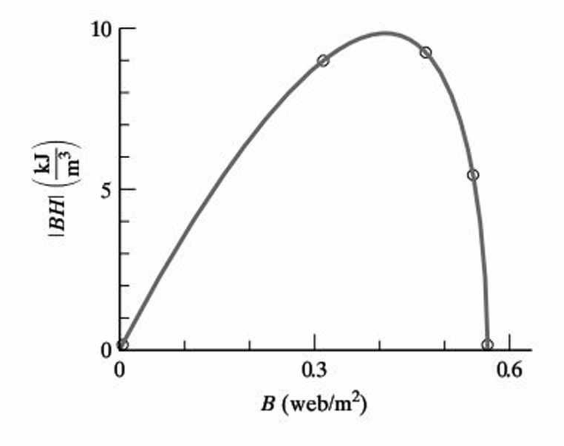
EJEMPLO 18.7

En los imanes duros expuestos en el Ejemplo 18.6, calcúlese la potencia del imán [el valor de $(BH)_{max}$].

SOLUCIÓN

Si se dibujan de nuevo los datos del Ejemplo 18.3 como en la Figura 18.15, se obtiene

B (Wb/m^2)	H (A/m)	$\lvert BH\rvert$ (Wb · A/m^3 = J/m^3)
0	-4×10^4	0
0.30	-3×10^4	9×10^3
0.46	-2×10^4	9.2×10^3
0.53	-1×10^4	5.3×10^3
0.56	0	0



o

$$(BH)_{max} \approx 10 \times 10^3 \ J/m^3.$$

Nota. Aunque las altas pérdidas de energía que se calcularon para este material en el Problema 18.6 suponían una desventaja, el alto resultado de este problema explica por qué esta aleación se utiliza como imán permanente.

PROBLEMA 18.6

En el Ejemplo 18.6 se analizaron los datos de un imán duro (CuNiFe). Utilícense los datos similares de un imán blando (hierro Armco) dados en el Ejemplo 18.7 para calcular las pérdidas de energía.

PROBLEMA 18.7

Para el imán blando al que se hace referencia en el Problema 18.6, calcúlese la potencia del imán, tal y como se hizo en el Ejemplo 18.7.

18.5. IMANES CERÁMICOS

Los **imanes cerámicos** pueden dividirse en dos categorías. Los tradicionales tienen la baja conductividad característica de la mayoría de los cerámicos. Como se apuntó en la Sección 15.4, aproximadamente el 80 por ciento de los cerámicos industriales se utiliza por su comportamiento electrónico o magnético. Como se explicó en la Sección 18.4, los imanes superconductores más potentes pertenecen a una nueva familia de óxidos cerámicos.

IMANES DE BAJA CONDUCTIVIDAD

Los **imanes cerámicos** tradicionales, de importancia comercial, son ferrimagnéticos. Los principales ejemplos son las **ferritas**, basadas en la estructura cristalina de la espinela inversa explicada en detalle en la Sección 18.3. En la sección precedente se observó que las aleaciones de acero para los núcleos de transformador eran seleccionadas para tener una resistividad máxima que minimizara las pérdidas por corriente inducida. En aplicaciones de alta frecuencia, las aleaciones no metálicas tienen una resistividad lo suficientemente alta para prevenir las pérdidas por corriente inducida. Las altas resistividades características de los cerámicos (*véase* la Sección 15.4) hacen de las ferritas el material apropiado para tales aplicaciones. Muchos transformadores en la industria de las comunicaciones están hechos de ferrita. Los transformadores de deflexión utilizados para la formación de imágenes electrónicas en las pantallas de televisión son claros ejemplos. En la Tabla 18.4 se da una lista de ferritas comerciales. Aunque el término *ferrita* es a menudo intercambiado con la expresión *cerámico magnético*, las ferritas son tan sólo un grupo de las estructuras cristalinas cerámicas que exhiben propiedades ferri-magnéticas.

Otro grupo es el de los **granates**, que tienen una estructura cristalina similar a la de la gema natural, $Al_2Mg_3Si_3O_{12}$. Esta estructura tiene tres tipos de huecos para los cationes. El catión Si^{4+} está tetraédricamente coordinado, el Al^{3+} está octaédricamente coordinado, y el Mg^{2+} está en un dodecaedro. Los granates ferrimagnéticos contienen iones Fe^{3+}. Por ejemplo, el granate de hierro e itrio (YIG) tiene la fórmula $Fe_2^{3+}[Y_3^{3+}Fe_3^{3+}]O_{12}^{2-}$. Los dos primeros Fe^{3+} de la fórmula se encuentran en huecos octaédricos, los tres iones Fe^{3+} restantes están en huecos tetraédricos, y los tres iones Y^{3+} están en huecos dodecaédricos. Los granates son los principales materiales utilizados en los componentes de guías de onda para la comunicación por microondas. En la Tabla 18.5 se da una lista de las composiciones de los granates comerciales.

Tanto las ferritas como los granates son imanes blandos. Se han desarrollado algunos cerámicos que son magnéticamente duros. Un ejemplo importante son las **magnetoplumbitas**. Estos materiales tienen una estructura hexagonal con una composición química $MO \cdot 6Fe_2O_3$ (M = catión bivalente) similar a la de la mag-

Tabla 18.4. Composición de algunas ferritas comerciales.

Nombre	Composición	Comentarios
Ferrita de magnesio	$MgFe_2O_4$	
Ferrita de magnesio-cinc	$Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$	$0 < x < 1$.
Ferrita de manganeso	$MnFe_2O_4$	
Ferrita de manganeso-hierro	$Mn_xFe_{3-x}O_4$	$0 < x < 3$.
Ferrita de manganeso-cinc	$Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$	$0 < x < 1$.
Ferrita de níquel	$NiFe_2O_4$	
Ferrita de litio	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	El Li^+ aparece en combinación con Fe^{3+}, produciendo una configuración $(Li_{0.5}Fe_{0.5})^{2+}Fe_2^{3+}O_4$.

Tabla 18.5. Composición de algunos granates comerciales.

Nombre	Composición	Comentarios
Granate de hierro e itrio (YIG)	$Y_3Fe_5O_{12}$	
YIG con aluminio	$Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$	El Al^{3+} ocupa preferentemente los huecos tetraédricos
YIG con cromo	$Y_3Cr_xFe_{5-x}O_{12}$	El Cr^{3+} ocupa preferentemente los huecos octaédricos
Granate de hierro y lantano	$La_3Fe_5O_{12}$	
Granate de hierro y praseodimio	$Pr_3Fe_5O_{12}$	Muchos de los granates puros no se preparan comercialmente; todos forman al menos soluciones sólidas limitadas con los demás (por ejemplo, $Pr_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ con $x_{max} = 1.5$).

netoplumbita mineral. Como en los granates, la estructura cristalina de las magnetoplumbitas es más compleja que la de las espinelas de ferrita. Hay, de hecho, cinco tipos diferentes de entornos de coordinación para los cationes (a diferencia de los dos de la espinela invertida y los tres de los granates). Los tres cationes bivalentes de mayor interés comercial son el estroncio (Sr^{2+}), bario (Ba^{2+}) y plomo (Pb^{2+}). Los imanes permanentes fabricados con estos materiales se caracterizan por un alto campo coercitivo y bajo coste. Tienen aplicaciones en pequeños motores de corriente continua, altavoces de radio y cerraduras magnéticas.

Uno de los ejemplos más comunes de imanes magnéticos es la cinta de grabación. Consiste en finas partículas de Fe_2O_3-γ (en la Figura 3.13 se representa una estructura cristalina similar) orientadas sobre una cinta de plástico. La fina lámina resultante de Fe_2O_3 tiene un ciclo de histéresis «duro». La grabación de alta fidelidad es el resultado de la magnetización residual de la película, siendo proporcional a la señal eléctrica producida por el sonido. El mismo concepto ha sido aplicado a la producción tanto del disco duro como de los discos flexibles de los ordenadores. Los discos flexibles están compuestos de un óxido de hierro similar que cubre un sustrato plástico flexible. Los discos duros normalmente tienen un sustrato de aleación de aluminio excepcionalmente plano y liso.

El principio general de grabación magnética se ilustra en la Figura 18.16, que demuestra cómo están alineadas las partículas en forma de aguja de Fe_2C_3-γ, almacenando la información binaria como ceros y unos por su orientación (señalando a la derecha o a la izquierda en la ilustración). Los datos se escriben en la cinta o disco por la señal eléctrica en la bobina, que genera un campo magnético a través del hueco en la cabeza de grabación. Este campo magnetiza una región pequeña del medio próximo. La región del medio avanza más allá de la cabeza de graba-

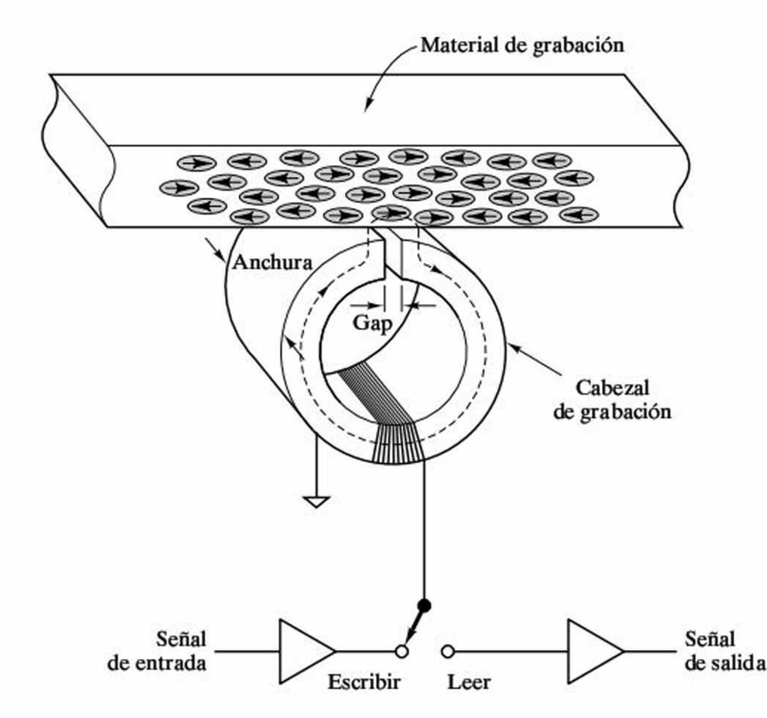


Figura 18.16. Ilustración esquemática del almacenamiento y lectura magnética en un material formado por partículas aciculares de Fe_2O_3-γ. [De J. U. Lemke, *MRS Bulletin*, 15, 31 (1990).]

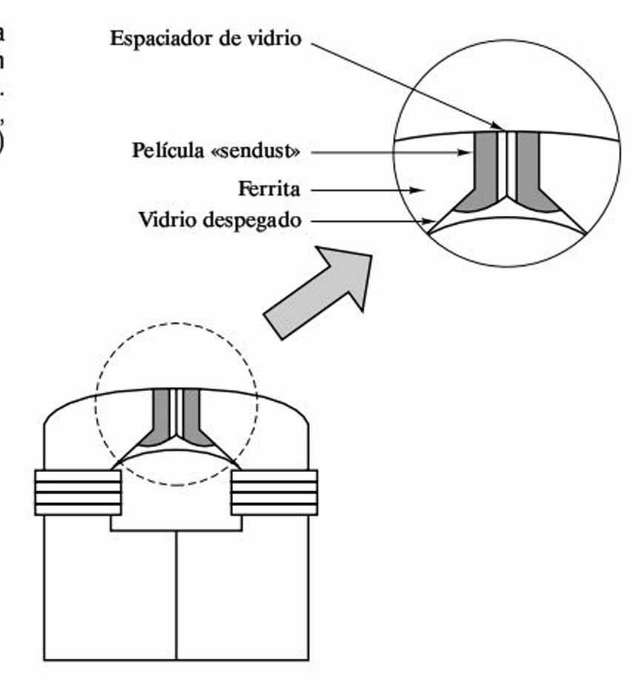


Figura 18.17. Ilustración de una película delgada de la aleación Sendust (FeAlSi) sobre una ferrita de grabación con la técnica MiG (metal en hueco). (De A. S. Hoagland y J. E. Monson, *Digital Magnetic Recording*, 2nd ed., Wiley-Interscience, NY, 1991.)

ción, mantiene la magnetización, y se ha almacenado la señal. La misma cabeza puede leer los datos almacenados, según se muestra en la Figura 18.16.

Las cabezas de grabación se hacen de ferritas de cerámica tales como ferrita del cinc-níquel y ferrita del cinc-manganeso. Para las antiguas cabezas de grabación, esa cerámica era suficiente. Para una alta densidad de la grabación, sin embargo, requieren campos coactivos más altos y han conducido al uso de las películas finas de aleaciones metálicas dentro del hueco. Un diseño de la cabeza de grabación del *metal-en-hueco* (MiG) se muestra en la Figura 18.17. Las aleaciones de Permalloy (NiFe) y de Sendust (FeAlSi) se emplean para este propósito.

IMANES SUPERCONDUCTORES

Como se introdujo en la Sección 15.3, una familia relativamente nueva de materiales cerámicos ha manifestado superconductividad. En esa introducción se apuntó que la superconductividad en los metales ha estado asociada con un conjunto limitado de metales y aleaciones que, por encima de T_c, eran relativamente malos conductores. De manera similar se encontró que una familia específica de óxidos cerámicos, tradicionalmente incluidos en la categoría de aislantes, presentaban superconductividad con valores de T_c sensiblemente mayores de los que era posible conseguir con los mejores superconductores metálicos. En la Sección 15.3 se contrastó el favorable aumento en la temperatura crítica, T_c, con la desfavorable limitación de la intensidad crítica. Hay una tercera propiedad importante de los materiales superconductores, denominada **campo magnético crítico**, por encima del cual el material deja de ser superconductor. A diferencia de la intensidad críti-

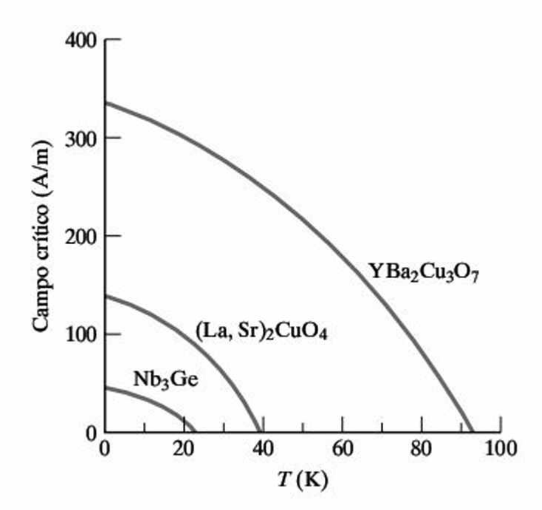


Figura 18.18. Comparación del campo magnético crítico frente a la temperatura en el metal superconductor (Nb_3Ge) y dos cerámicos superconductoros.

ca, el campo magnético crítico aumenta con la temperatura crítica en materiales de alta T_c, tal y como se muestra en la Figura 18.18. Desafortunadamente, la limitada densidad de corriente (debida a la penetración del campo magnético) continúa siendo el principal obstáculo, especialmente en aplicaciones a gran escala tales como transmisión de potencia y transporte. Como se indicó en la Sección 15.3, algunas de las aplicaciones más prometedoras de estos materiales parecen ser los dispositivos de película delgada, como la **unión Josephson**[8], que consiste en una fina lámina de aislante entre láminas superconductoras. Estos dispositivos conmutan voltajes a muy altas frecuencias consumiendo mucha menos energía que los dispositivos convencionales. Las aplicaciones resultantes pueden incluir computadoras más compactas y detectores de campos magnéticos ultrasensibles. También se apuntó en la Sección 11.3 el desarrollo de hilos de materiales compuestos superconductores (plata metálica/$YBa_2Cu_3O_7$) con los requisitos mecánicos y las propiedades semiconductoras necesarias para la fabricación de solenoides.

EJEMPLO 18.8

La cerámica Fe_2O_3-γ que se utiliza en grabación magnética es similar a la estructura del corindón ilustrada en la Figura 3.13. Usando los datos del Apéndice 2 y los principios de la Sección 2.2, confírmese que el ion Fe^{3+} debe estar situado en una coordinación octaédrica.

SOLUCIÓN

En el Apéndice 2 puede encontrarse que

$$r_{Fe^{3+}} = r = 0.067 \text{ nm}$$

[8] Brian David Josephson (1940), físico inglés. Siendo aún estudiante de postgrado en la Universidad de Cambridge, Josephson desarrolló teóricamente la unión de láminas, que ahora lleva su nombre. Posteriores verificaciones experimentales le ayudaron a confirmar los modelos teóricos de la conducción en metales superconductores.

y

$$r_{O^{2-}} = R = 0.132 \text{ nm}.$$

La relación de radios resultante es

$$\frac{r}{R} = \frac{0.067 \text{ nm}}{0.132 \text{ nm}} = 0.508,$$

que está dentro del rango de 0.414 a 0.732 dado en la Tabla 2.1 para la coordinación octaédrica.

EJEMPLO 18.9

Muchas ferritas comerciales pueden fabricarse como una combinación de las estructuras de la espinela normal e inversa. Calcúlese el momento magnético de una celda unidad de ferrita de manganeso en **(a)** una estructura de espinela inversa, **(b)** una estructura de espinela normal, o **(c)** una mezcla 50:50 de estructuras de espinelas inversa y normal.

Solución

(a) Para el caso de la espinela inversa, se puede seguir el Ejemplo 18.4, observando en la Tabla 18.1 que el momento para el Mn^{2+} es $5\mu_B$:

$$\text{momento magnético/celda unidad} = 8 \times 5\mu_B = 40\mu_B.$$

(b) Para el caso de la espinela normal, se tendrían todos los iones Mn^{2+} en coordinación tetraédrica con todos los iones Fe^{3+} en coordinación octaédrica. Como en la estructura de la espinela inversa, los momentos magnéticos asociados con los huecos tetraédricos y octaédricos son antiparalelos. Tomando arbitrariamente los asociados con huecos tetraédricos como negativos y los asociados con huecos octaédricos como positivos, se obtiene

$$\begin{aligned} \text{momento magnético/celda unidad} = & -(\text{n.}^\circ\ Mn^{2+}/\text{celda unidad}) \\ & \times (\text{momento de } Mn^{2+}) \\ & + (\text{n.}^\circ\ Fe^{3+}/\text{celda unidad}) \\ & \times (\text{momento de } Fe^{3+}) \\ = & -(8)(5\mu_B) + (16)(5\mu_B) = 40\mu_B. \end{aligned}$$

(c) Una mezcla 50:50 proporcionará

$$\text{momento magnético/celda unidad} = (0.5)(40\mu_B) + (0.5)(40\mu_B) = 40\mu_B.$$

Nota. En este caso particular, el momento total es el mismo para cualquier combinación de las dos estructuras. En el caso más general, cuando el momento del ion bivalente no es $5\mu_B$ se obtienen diferentes valores. Dicho sea de paso, la estructura de ferrita de manganeso es normalmente un 80 por ciento de espinela normal y un 20 por ciento de espinela inversa.

PROBLEMA 18.8

En el Ejemplo 18.8, se hizo un cálculo de la relación de radios para confirmar la coordinación octaédrica del Fe^{3+} en Fe_2O_3-γ. Háganse cálculos similares para Ni^{2+} y Fe^{3+} en la espinela inversa de ferrita de níquel del Ejemplo 18.4.

PROBLEMA 18.9

(a) Calcúlese el momento magnético de una celda unidad de $MgFe_2O_4$ en una estructura de espinela inversa. **(b)** Repítase la parte (a) para el caso de una estructura de espinela normal. **(c)** Sabiendo que el resultado experimental del momento de la celda unidad del $MgFe_2O_4$ es 8.8 μ_B, estímese la fracción de ferrita en la estructura de la espinela inversa. (*Véase* el Ejemplo 18.9.)

RESUMEN

La principal herramienta para caracterizar los materiales magnéticos es el gráfico *B-H*, que representa la variación de la inducción (*B*) con la intensidad del campo magnético (**H**). Esto es a las aplicaciones magnéticas como el gráfico σ-ε a las mecánicas. El diamagnetismo y paramagnetismo presentan curvas *B-H* lineales, con pequeñas pendientes y escasa importancia comercial. Un gráfico *B-H* altamente no lineal, llamado ciclo de histéresis, es característico del ferromagnetismo. El alto valor de la inducción de saturación (B_s) que es posible obtener con materiales ferromagnéticos posee gran importancia comercial. La magnitud del campo coercitivo (H_c) necesario para reducir a cero la inducción indica si el material es un imán blando (bajo H_c) o duro (alto H_c). Como su nombre indica, el ferromagnetismo está asociado con diversas aleaciones férreas (que contienen hierro). Sin embargo, varios metales de transición comparten este comportamiento. Esto se debe a su similar estructura electrónica. Los metales de transición tienen orbitales internos sin llenar, permitiendo que espines de electrones desapareados intervengan en uno o más magnetones de Bohr al momento magnético neto del átomo. Esta estructura electrónica explica la magnitud de B_s, pero la forma del ciclo de histéresis es consecuencia de una característica microestructural, el movimiento de las paredes de los dominios magnéticos. Las aleaciones hierro-silicio son excelentes ejemplos de imanes blandos. Un pequeño área dentro del ciclo de histéresis de *B-H* ocasiona pequeñas pérdidas de energía en aplicaciones en corriente alterna. Un incremento en la resistividad, en comparación con la de los aceros al carbono, reduce las pérdidas por corriente inducida. Los imanes permanentes, tales como las aleaciones AlNiCo, se caracterizan por una gran área del ciclo de histéresis y altos valores de $(BH)_{max}$. Los imanes metálicos superconductores han tenido algunas aplicaciones prácticas, limitadas principalmente por su relativamente bajo intervalo de temperatura de operación.

El ferrimagnetismo es un fenómeno muy relacionado con el ferromagnetismo. Se presenta en compuestos cerámicos magnéticos. En estos sistemas, los iones del metal de transición generan momentos magnéticos, como lo hacen los átomos del

metal de transición en el ferromagnetismo. La diferencia está en que los momentos magnéticos de ciertos cationes se cancelan por el emparejamiento de espines antiparalelos. La inducción de saturación neta disminuye, por tanto, si es comparada con la de los metales ferromagnéticos. Los cerámicos magnéticos, como los metales ferromagnéticos, pueden ser magnéticamente duros o blandos. El ejemplo principal son las ferritas basadas en la estructura cristalina de la espinela inversa. El granate de hierro e itrio (YIG) es otro ejemplo de cerámico ferrimagnético, en este caso basado en la estructura cristalina de la gema granate. Ambos, ferritas y granates, son imanes blandos. Los compuestos cerámicos hexagonales basados en la estructura de la magnetoplumbita mineral son imanes duros, con altos campos coercitivos y bajo coste. Las películas delgadas de partículas finas de Fe_2O_3-γ constituyen imanes duros ampliamente utilizados en aplicaciones como las cintas de grabación o los discos de ordenador. Los imanes cerámicos superconductores, con temperaturas de operación notablemente más altas que los metálicos, auguran una expansión de las aplicaciones de los superconductores, especialmente en el área de los dispositivos de película delgada para computadoras compactas y detectores ultrasensibles de campo magnético, además del desarrollo de cable para solenoides.

TÉRMINOS CLAVE

calentamiento Joule
campo coercitivo
campo magnético
campo magnético crítico
ciclo de histéresis
corriente inducida
densidad de flujo
diamagnetismo
dipolo magnético
dominio magnético
emparejamiento antiparalelo de los espines
espín de electrón
ferrimagnetismo
ferrita
ferromagnetismo
fuerza coercitiva
granate
imán cerámico
imán duro
imán metálico
imán permanente
imán suave
imán superconductor
inducción
inducción remanente
interacción de intercambio
línea de flujo magnético
magnetismo
magnetita
magnetización
magnetón de Bohr
magnetoplumbita
metal de transición
microestructura de orientaciones preferentes
microestructura orientada
momento magnético
paramagnetismo
pared de Bloch
pared de dominio
pérdida de energía
permeabilidad
permeabilidad relativa
saturación de inducción
unión Josephson

REFERENCIAS

Cullity, B. D., *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, MA, 1972.

Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986.

Suzuki, T., *et al.*, Eds., *Magnetic Materials: Microstructure and Properties*, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1991.

PROBLEMAS

Sección 18.1 • Magnetismo

18.1. Calcúlense la inducción y magnetización de un material diamagnético (con $\mu_r = 0.99995$) bajo un campo magnético aplicado de 2.0×10^5 A/m.

18.2. Calcúlense la inducción y magnetización de un material paramagnético (con $\mu_r = 1.001$) bajo un campo magnético aplicado de 5.0×10^5 A/m.

18.3 Dibújese la curva *B-H* del material paramagnético del Problema 18.2 en un intervalo de -5.0×10^5 A/m $< H < 5.0 \times 10^5$ A/m. Inclúyase un gráfico discontinuo del comportamiento magnético del vacío.

18.4. Superpóngase en la figura del Problema 18.3 el comportamiento del material diamagnético del Problema 18.1.

18.5. Los siguientes datos se han obtenido de un metal sometido a un campo magnético:

H (A/m)	B (Wb/m^2)
0	0
4×10^5	0.50263

(a) Calcúlese la permeabilidad relativa de este metal.
(b) ¿Qué tipo de magnetismo presenta?

18.6. Los siguientes datos se han obtenido de un cerámico sometido a un campo magnético:

H (A/m)	B (Wb/m^2)
0	0
4×10^5	0.50668

(a) Calcúlese la permeabilidad relativa de este cerámico.
(b) ¿Qué tipo de magnetismo presenta?

Sección 18.2 • Ferromagnetismo

18.7. Los siguientes datos han sido obtenidos de una aleación de hierro Armco durante la generación de un ciclo de histéresis ferromagnético en estado estable:

H (A/m)	B (Wb/m^2)
56	0.50
30	0.46
10	0.40
0	0.36
−10	0.28
−20	0.12
−25	0
−40	−0.28
−56	−0.50

(a) Dibújense los datos. **(b)** ¿Cuál es la inducción remanente? **(c)** ¿Cuál es el campo coercitivo?

18.8. Para el hierro Armco del Problema 18.7, determínense **(a)** la inducción de saturación y **(b)** la magnetización de saturación.

18.9. Los siguientes datos han sido obtenidos de una aleación hierro-níquel durante la generación de un ciclo de histéresis ferromagnético en estado estable:

H (A/m)	B (Wb/m^2)
50	0.95
25	0.94
0	0.92
−10	0.90
−15	0.75
−20	−0.55
−25	−0.87
−50	−0.95

(a) Dibújense los datos. **(b)** ¿Cuál es la inducción remanente? **(c)** ¿Cuál es el campo coercitivo?

18.10. Para la aleación hierro-níquel del Problema 18.9, determínense **(a)** la inducción de saturación y **(b)** la magnetización de saturación.

18.11. Represéntense la estructura electrónica y el momento electrónico resultante para los elementos pesados No y Lw, con un orbital 6*d* sin llenar.

•18.12. Profundícese un poco más en la diferencia entre la inducción, que no se satura realmente, y la magnetización, que sí lo hace. **(a)** Para el imán tratado en el Ejemplo 18.3, ¿cuál sería la inducción con un campo magnético de 60×10^4 A/m, 10 veces mayor de la asociada con la inducción de saturación? **(b)** Dibújese esquemá-

tica y cuantitativamente el ciclo de histéresis para el caso de un campo magnético cíclico entre -60×10^4 A/m y $+60 \times 10^4$ A/m.

Sección 18.3 • Ferrimagnetismo

18.18. **(a)** Calcúlese el momento magnético de una celda unidad de ferrita de manganeso. **(b)** Calcúlese la correspondiente magnetización de saturación, para un parámetro reticular de 0.850 nm.

18.14. Hágase una copia de la Figura 3.15. Vuélvanse a etiquetar los iones de manera que la celda unidad represente la estructura de la espinela inversa $CoFe_2O_4$. (No debe intentarse etiquetar cada posición.)

18.15. Calcúlese el momento magnético de la celda unidad creada en el Problema 18.14.

18.16. Estímese la magnetización de saturación de la celda unidad creada en el Problema 18.14.

18.17. Un aspecto clave de la estructura cristalina de ferrita basada en la espinela, $MgAl_2O_4$ (Figura 3.15), es la tendencia hacia una coordinación tetraédrica u octaédrica de los iones metálicos por O^{2-}. Calcúlese la relación entre radios para **(a)** Mg^{2+} y **(b)** Al^{3+}. En cada caso, hágase un comentario sobre el correspondiente número de coordinación. (Recuérdese que la relación entre el número de coordinación y la relación de radios fue mencionada en la Sección 2.2.)

18.18. En relación con el Problema 18.17, calcúlese la relación de radios para **(a)** Fe^{2+} y **(b)** Fe^{3+}. En cada caso, hágase un comentario sobre el correspondiente número de coordinación en la estructura de la espinela inversa en la magnetita, FeO_4.

Sección 18.4 • Imanes metálicos

18.19. Sabiendo que el ciclo de histéresis del Problema 18.6 es recorrido a una frecuencia de 60 Hz, calcúlese la velocidad de pérdida de energía de este imán.

18.20. Repítase el Problema 18.19 para el imán duro de los Ejemplos 18.3 y 18.6.

18.21. Calcúlese la energía perdida (el área dentro del ciclo) para la aleación hierro-níquel del Problema 18.9.

18.22. Conociendo el resultado del Problema 18.21, hágase un comentario sobre si las aleaciones hierro-níquel son imanes «duros» o «blandos».

18.23. Sabiendo que el ciclo de histéresis del Problema 18.9 es recorrido a una frecuencia de 60 Hz, calcúlese la velocidad de pérdida de energía de este imán.

18.24. Sabiendo que el ciclo de histéresis del Problema 18.9 es recorrido a una frecuencia de 1 kHz, calcúlese la velocidad de pérdida de energía de este imán.

18.25. El ciclo de histéresis de los imanes blandos se expresa generalmente en unidades de W/m^3. Calcúlense en estas unidades las pérdidas del metal amorfo Fe—B de la Tabla 18.2 a una frecuencia de 60 Hz.

18.26. Repítase el Problema 18.25 para el metal amorfo Fe—B—Si de la Tabla 18.2.

•18.27. Muchos de los metales superconductores de mayor T_c y H_c (tal como el Nb_3Sn, con $T_c = 18.5$ K) tienen la estructura del A_3B «wolframio-β», con átomos de A en los huecos tetraédricos [huecos del tipo (0 1/2 1/4)] en una celda unidad bcc de átomos de B. Dibújese esquemáticamente la celda unidad de ese material. (*Ayuda:* Tan sólo dos de los cuatro huecos de A están en una misma cara de la celda unidad, y los átomos de A formarían, con las celdas unitarias adyacentes, tres cadenas ortogonales.)

•18.28. Verifíquese que la estructura del wolframio-β descrita en el Problema 18.27 es A_3B.

Sección 18.5 • Imanes cerámicos

18.29. Determínese la coordinación iónica de los cationes del granate de hierro-itrio, haciendo uso de la relación entre radios.

18.30. Determínese la coordinación iónica de los cationes en YIG con aluminio, haciendo uso de la relación entre radios.

18.31. Determínese la coordinación iónica de los cationes en YIG con cromo, haciendo uso de la relación entre radios.

•18.32. **(a)** Obténgase una expresión general del momento magnético de la celda unidad de una ferrita con un momento de ion bivalente de $n \cdot \mu_B$ y siendo y la fracción de estructura de espinela inversa. (Supóngase que $y - 1$ es la fracción en la estructura de la espinela normal). **(b)** Utilícese la expresión deducida en la parte (a) para calcular el momento de una ferrita de cobre tras un tratamiento que ocasiona un 25 por ciento de espinela normal y un 75 por ciento de espinela inversa.

18.33. El gráfico de H_c frente a T en un compuesto metálico como el Nb_3Ge de la Figura 18.18, puede aproximarse mediante una parábola,

$$H_c = H_0\left[1 - \left(\frac{T^2}{T_c^2}\right)\right],$$

donde H_0 es el campo crítico a 0 K. Sabiendo que H_c para el Nb_3Ge es 22×10^4 A-vueltas/m a 15 K, **(a)** calcúlese el valor de H_0 utilizando la ecuación anterior y **(b)** calcúlese el porcentaje de error del resultado obtenido con el valor experimental de $H_0 = 44 \times 10^4$ A-vueltas/m.

18.34. Repítase el Problema 18.33 para evaluar la utilidad de la ecuación parabólica para describir la relación entre H_c y T en el superconductor 1-2-3 de la Figura 18.18. Para la muestra, T_c es 93 K, H_0 es 328×10^4 A-vueltas/m y H_c es 174×10^4 A-vueltas/m a 60 K.

18.35. Un imán cerámico comercial, Ferroxcube A, tiene unas pérdidas por ciclo de histéresis de 40 J/m^3. **(a)** Sabiendo que el ciclo de histéresis es recorrido a una frecuencia de 60 Hz, calcúlese la pérdida de energía en este imán. **(b)** ¿Es un imán duro o blando?

18.36. Un imán cerámico comercial, Ferroxdur, tiene unas pérdidas por ciclo de histéresis de 180 J/m^3. **(a)** Sabiendo que el ciclo de histéresis es recorrido a una frecuencia de 60 Hz, calcúlese la pérdida de energía en este imán. **(b)** ¿Es un imán duro o blando?

PARTE IV

MATERIALES EN DISEÑOS DE INGENIERÍA

Capítulo 19. Degradación ambiental
Capítulo 20. Selección de materiales





Degradación ambiental

19.1. Oxidación: ataque atmosférico directo
19.2. Corrosión acuosa: ataque electroquímico
19.3. Corrosión galvánica de dos metales
19.4. Corrosión por reducción gaseosa
19.5. Efecto de la tensión mecánica en la corrosión
19.6. Métodos de prevención de la corrosión
19.7. Curvas de polarización
19.8. Degradación química de cerámicos y polímeros
19.9. Daño por radiación
19.10. Desgaste
19.11. Análisis superficial

En las tres primeras partes del libro se han estudiado los principios científicos que se aplican a las diferentes clases de materiales de ingeniería. Para cada categoría, se ha observado que las estructuras a escala atómica (y microscópica) son la base de las propiedades importantes de los materiales. En esta última parte del libro, la atención se dirige a las consideraciones generales para la aplicación práctica de diversos materiales en diseños de ingeniería. En este capítulo se hace hincapié en un concepto esencialmente negativo: que todos los materiales son susceptibles, hasta cierto punto, de degradación ambiental y de fallo. En el último capítulo se vuelve a un análisis más positivo en la identificación del mejor material candidato a una aplicación específica. Una parte importante de ese proceso es la incorporación del conocimiento acerca de por qué ciertos materiales tienden a ser estables (o inestables) en determinados ambientes. La degradación ambiental se clasificará en uno de los cuatro mecanismos siguientes: químico, electroquímico, provocado por la radiación o relacionado con el desgaste.

La primera parte de este capítulo se dedica a la oxidación y a la corrosión de los metales. La *oxidación* supone la reacción química directa entre el metal y el oxígeno atmosférico (O_2). Hay varios mecanismos de formación de la capa de óxido en los metales. En algunos metales, el recubrimiento de óxido es tenaz y proporciona protección ante un ataque adicional del ambiente. En otros, el recubrimiento tiende a agrietarse y no los protege. El oxígeno no es el único gas de la atmósfera responsable del ataque químico directo. Problemas similares suceden, por ejemplo, con el nitrógeno y el azufre. La *corrosión acuosa* es una forma habitual de ataque electroquímico. Una variación en la concentración del ion metálico en una disolución acuosa sobre dos zonas diferentes de una superficie metálica produce una corriente eléctrica en el metal. La zona de baja concentración de iones se corroe (es decir, pierde material que va a la disolución). La *corrosión galvánica* se produce cuando un metal más activo está en contacto con un metal más estable o noble en un ambiente acuoso. El metal activo es anódico y se corroe. El comportamiento relativo de los metales y aleaciones calificado como «activo» o «noble» depende del ambiente acuoso concreto. En ausencia de diferencias de concentración iónica o pares galvánicos, la corrosión puede todavía tener lugar por la *reducción gaseosa*. En estos casos, la reacción de reducción gaseosa forma una zona catódica. Entre los ejemplos prácticos se incluyen la herrumbre y la corrosión debajo de costras y películas de suciedad. La corrosión puede verse intensificada por la presencia de *tensiones mecánicas*. Esto es cierto tanto para las tensiones mecánicas aplicadas como para las tensiones internas asociadas a la microestructura (por ejemplo, bordes de grano). La corrosión puede evitarse con una cuidadosa *selección de los materiales*, una *selección del diseño*, *recubrimientos protectores*, *protección galvánica* (*ánodos de sacrificio o corrientes impresas*) e *inhibidores* químicos.

El uso de recubrimientos no metálicos para evitar la corrosión pone de manifiesto el mejor comportamiento de los cerámicos y los polímeros frente al ataque ambiental. Su baja conductividad eléctrica imposibilita la corrosión, que es un proceso electroquímico. Por supuesto, ningún material es totalmente inerte. Los silicatos presentan reacciones apreciables con la humedad ambiental. Los polímeros, al ser compuestos orgánicos, pueden ser atacados por diferentes disolventes.

Todos los tipos de materiales pueden ser dañados por *radiación*. La naturaleza del daño varía con el tipo de material y la clase de radiación. El *desgaste* es otra forma de degradación de los materiales, generalmente de naturaleza física en vez de química. Una forma importante de caracterización de los materiales de importancia en este capítulo es el *análisis superficial* por medio de la *espectroscopia de electrones Auger*.

19.1. OXIDACIÓN: ATAQUE ATMOSFÉRICO DIRECTO

En general, los metales y las aleaciones forman compuestos óxidos estables al ser expuestos al aire a elevadas temperaturas. Unas cuantas excepciones notables, como el oro, son realmente apreciadas. La estabilidad de los óxidos metálicos se manifiesta en sus elevadas temperaturas de fusión, comparadas con las del metal puro. Por ejemplo, el Al funde a 660 °C, mientras que el Al_2O_3 lo hace a 2054 °C. Incluso a temperatura ambiente se pueden formar delgadas capas de óxido superficial en algunos metales. La reactividad con el oxígeno atmosférico, u **oxidación**, puede ser una limitación decisiva en la aplicación de algunos metales a la ingeniería. En otros, las películas superficiales de óxido pueden proteger al metal de un ataque ambiental más serio.

Hay cuatro mecanismos relacionados comúnmente con la oxidación de los metales, como se muestra en la Figura 19.1. La oxidación de un determinado metal o aleación se puede caracterizar normalmente mediante uno de esos cuatro procesos de difusión. Están incluidos (a) una capa porosa de óxido «no protector» a través de la cual el oxígeno molecular (O_2) puede pasar continuamente y reaccionar en la interfase metal-óxido; (b) una capa no porosa a través de la cual los cationes se difunden para reaccionar con el oxígeno en la interfase exterior (aire-óxido); (c) una capa no porosa a través de la cual los iones O^{2-} se difunden para reaccionar con el metal en la interfase metal-óxido, y (d) una capa no porosa en la

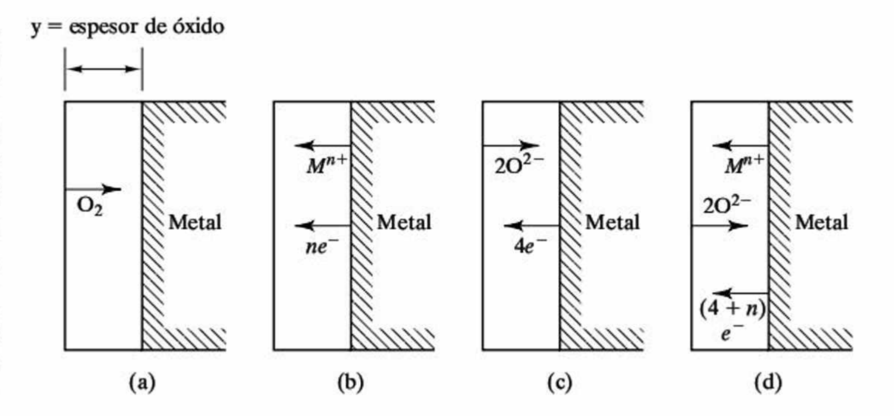


Figura 19.1. Cuatro mecanismos posibles de oxidación de los metales. (a) La película «no protectora» es suficientemente porosa para permitir el acceso continuo de O_2 molecular a la superficie del metal. Los mecanismos (b)-(d) representan películas no porosas que son «protectoras» contra la penetración del O_2. En (b) los cationes se difunden a través de la película y reaccionan con el oxígeno en la superficie exterior. En (c), los iones O^{2-} se difunden hasta la superficie del metal. En (d), tanto los cationes como los aniones se difunden a velocidades casi iguales, y hacen que la reacción de oxidación ocurra dentro de la película de óxido.

que tanto los cationes como los aniones O^{2-} se difunden a aproximadamente la misma velocidad, haciendo que la reacción de oxidación se produzca en el interior de la capa de óxido en lugar de hacerlo en una interfase. Llegados a este punto, puede ser conveniente repasar lo expuesto sobre la difusión iónica en la Sección 5.3. Se hace también notar que la neutralidad de carga requiere una migración cooperativa de los electrones con los iones en los mecanismos (b)-(d). Puede no ser obvio que los iones que se difunden según los mecanismos (b)-(d) son el resultado de dos mecanismos diferentes: $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ en la interfase metal-óxido y $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ en la interfase aire-óxido.

La velocidad a la que tiene lugar la oxidación es, por supuesto, un asunto de gran importancia para el ingeniero responsable de una determinada selección de material. En un óxido no protector (Figura 19.1a), el oxígeno gaseoso está disponible en la superficie del metal (pasando a través del recubrimiento poroso) a una velocidad esencialmente constante. Como resultado, la velocidad a la que crece la película de óxido viene dada por

$$\frac{dy}{dt} = c_1, \qquad \textbf{(19.1)}$$

donde y es el grosor de la capa de óxido, t es el tiempo y c_1 es una constante. Integrando la Ecuación 19.1 se obtiene

$$y = c_1 t + c_2, \qquad \textbf{(19.2)}$$

donde c_2 es una constante que representa el grosor de la película en $t = 0$. Esta dependencia con el tiempo se denomina, de una forma apropiada, **ley de crecimiento lineal**.

En el crecimiento de capas limitado por la difusión iónica (Figura 19.1b-d), la velocidad de crecimiento disminuye conforme aumenta el grosor de la capa. Se presenta una reducción uniforme de la concentración de O^{2-} en un instante dado del proceso de oxidación, como se ilustra en la Figura 19.2. Según la primera ley de Fick (Ecuación 4.8), es evidente que la velocidad de crecimiento de la película es inversamente proporcional a su grosor:

$$\frac{dy}{dt} = c_3 \frac{1}{y}, \qquad \textbf{(19.3)}$$

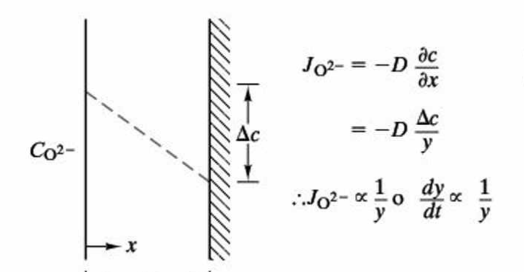


Figura 19.2. Una caída lineal en la concentración de oxígeno a través del grosor de la película de óxido lleva a la relación que supone que la velocidad de crecimiento de la película es inversamente proporcional al grosor de la película.

donde c_3 es una constante diferente, por lo general, de las constantes de las Ecuaciones 19.1 y 19.2. La integración lleva a

$$y^2 = c_4 t + c_5, \tag{19.4}$$

donde c_4 y c_5 son otras dos constantes. Es sencillo demostrar que $c_4 = 2c_3$ y que c_5 es el cuadrado del grosor de la película en $t = 0$. La dependencia con el tiempo de la Ecuación 19.4 se llama **ley de crecimiento parabólico**. Este nombre concuerda con la representación de y en función de t que aparece en la Figura 19.3, que compara la ley parabólica con la lineal (Ecuación 19.2). Como el recubrimiento de óxido es generalmente de densidad uniforme, la representación del aumento de peso durante la oxidación tiene la apariencia general de la Figura 19.3. La ganancia de peso es a veces más fácil de medir que el minúsculo grosor de la película. La Figura 19.3 ilustra el acusado contraste de comportamiento entre un recubrimiento no protector en absoluto y otro que disminuye la oxidación posterior según se incrementa su grosor.

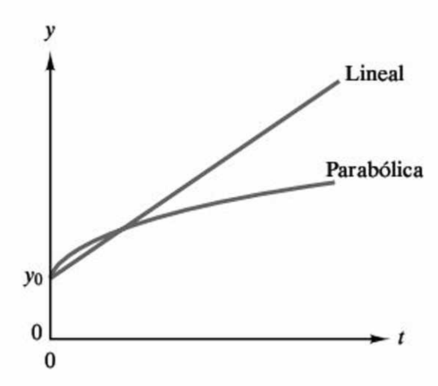


Figura 19.3. Comparación de la cinética de crecimiento de la película entre las leyes lineal y parabólica. La velocidad de crecimiento decreciente con el tiempo del crecimiento parabólico conduce a la protección frente a una posterior oxidación.

Para capas finas de óxido (menos de 100 nm) a temperaturas relativamente bajas (algunos cientos de grados centígrados), algunos metales y las aleaciones siguen una **ley logarítmica de la tasa de crecimiento** en la cual

$$y = c_6 \ln(c_7 t + 1), \tag{19.5}$$

donde las constantes c_6 y c_7 son diferentes de las que aparecen en las Ecuaciones 19.1 a 19.4. En la Figura 19.4, el aumento de espesor de capa durante el crecimiento logarítmico de la película se representa junto a los diagramas del crecimiento lineal y parabólico de la Figura 19.3. El mecanismo para el crecimiento logarítmico de la película se piensa que está asociado a los campos eléctricos a través de la película debido a niveles muy bajos de la conductividad electrónica. En cualquier caso, las películas finas que resultan no van a ser decisivas para seleccionar estos materiales por su resistencia a la corrosión. Para estos sistemas de óxido, películas más gruesas y temperaturas más altas tienden a producir una cinética parabólica del crecimiento.

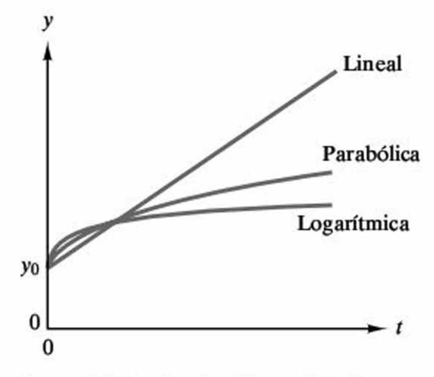


Figura 19.4. Una ley de crecimiento logarítmico se representa junto al crecimiento lineal y parabólico de la Figura 19.3. La cinética logarítmica se emplea en películas de óxido delgadas a bajas temperaturas, y da poca ventaja en cuanto a resistencia a corrosión.

La tendencia de un metal a formar un recubrimiento óxido protector se indica con un parámetro especialmente simple, conocido como la **relación de Pilling-Bedworth**[1], R, definido como

$$R = \frac{Md}{amD}, \tag{19.6}$$

donde M es el peso molecular del óxido (de fórmula M_aO_b y densidad D) y m es el peso atómico del metal (de densidad d). Un análisis cuidadoso de la Ecuación 19.6

[1] N. B. Pilling y R. E. Bedworth, *J. Inst. Met. 29,* 529 (1923).

revela que R es simplemente la relación entre el volumen de óxido producido y el volumen de metal consumido. Para $R < 1$, el volumen de óxido tiende a ser insuficiente para cubrir el sustrato de metal. El recubrimiento de óxido resultante tiende a ser poroso y no protector. Para R igual o ligeramente superior a 1, el óxido tiende a ser protector. Para R mayor que 2, es probable que existan grandes esfuerzos de compresión en el óxido, que llevan al pandeo y la descamación del recubrimiento, proceso conocido como **exfoliación**. La utilidad general de la relación de Pilling-Bedworth para predecir la capacidad protectora de un recubrimiento de óxido se muestra en la Tabla 19.1. Los óxidos protectores tienen generalmente valores de R entre 1 y 2. Los óxidos no protectores tienen habitualmente valores de R menores de 1 o mayores de 2, aunque hay excepciones, como la Ag o el Cd. Algunos factores, además del valor de R, deben ser favorables para que se produzca un recubrimiento protector. Esos factores son una buena adherencia y similares coeficientes de dilatación témica.

Tabla 19.1. Relación de Pilling-Bedworth para varios óxidos metálicos.

Óxidos protectores	Óxidos no protectores
Be—1.59	Li—0.57
Cu—1.68	Na—0.57
Al—1.28	K—0.45
Si—2.27	Ag—1.59
Cr—1.99	Cd—1.21
Mn—1.79	Ti—1.95
Fe—1.77	Mo—3.40
Co—1.99	Hf—2.61
Ni—1.52	Sb—2.35
Pd—1.60	W—3.40
Pb—1.40	Ta—2.33
Ce—1.16	U—3.05
	V—3.18

Fuente: B. Chalmers, *Physical Metallurgy*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.

Dos de los recubrimientos óxidos protectores más familiares en aplicaciones cotidianas son los que aparecen en el aluminio anodizado y el acero inoxidable. El **aluminio anodizado** representa una extensa familia de aleaciones de aluminio con Al_2O_3 como óxido protector. Sin embargo, el recubrimiento de óxido se obtiene en un baño ácido, más que por la oxidación atmosférica usual. Los aceros inoxidables se presentaron en la Sección 7.1. El aditivo crítico es el cromo y el recubrimiento protector es un óxido de hierro-cromo. Se hará referencia de nuevo a estos recubrimientos en la Sección 19.6 cuando se revisen las diferentes formas de protección frente a la corrosión.

Antes de terminar el tema de la oxidación, debe destacarse que el oxígeno no es el único compuesto químicamente activo de los ambientes a los que se encuentran expuestos los materiales de ingeniería. En ciertas condiciones, el nitrógeno atmosférico puede reaccionar para formar capas de nitruro. Un problema más común es la reacción con el azufre procedente del sulfuro de hidrógeno y de otros gases que contienen azufre y que provienen de distintos procesos industriales. En los motores a reacción, incluso las superaleaciones de base níquel presentan una rápida reacción con los productos de la combustión que contienen azufre. Las superaleaciones de base cobalto son una alternativa, aunque los recursos de cobalto son limitados. Un ejemplo de ataque atmosférico especialmente pernicioso es la **fragilización por hidrógeno**, en la cual el hidrógeno gaseoso, que también se puede encontrar en multitud de procesos industriales, penetra en un metal como el titanio creando una considerable presión interna y puede incluso llegar a reaccionar para formar hidruros frágiles. El resultado, en cualquier caso, es una pérdida general de ductilidad.

EJEMPLO 19.1

Una aleación de base níquel tiene un recubrimiento de óxido de 100 nm de grosor en el instante t igual a cero, al ser colocado en un horno oxidante a 600 °C. Después de 1 hora, el recubrimiento ha crecido hasta un grosor de 200 nm. ¿Cuál será el grosor al cabo de 1 día, suponiendo una ley de crecimiento parabólico?

SOLUCIÓN

La Ecuación 19.4 es la adecuada:

$$y^2 = c_4 t + c_5.$$

Para $t = 0$, $y = 100$ nm, es decir,

$$(100 \text{ nm})^2 = c_4(0) + c_5,$$

que da

$$c_5 = 10^4 \text{ nm}^2.$$

Para $t = 1$ h, $y = 200$ nm, es decir,

$$(200 \text{ nm})^2 = c_4(1 \text{ h}) + 10^4 \text{ nm}^2.$$

Resolviendo, se obtiene

$$c_4 = 3 \times 10^4 \text{ nm}^2/\text{h}.$$

Por lo tanto, en $t = 24$ h,

$$y^2 = 3 \times 10^4 \text{ nm}^2/\text{h } (24 \text{ h}) + 10^4 \text{ nm}^2 = 73 \times 10^4 \text{ nm}^2,$$

es decir, $y = 854$ nm (0.854 μm).

EJEMPLO 19.2

Dada la densidad del Cu_2O, 6.00 Mg/cm^3, calcúlese la relación de Pilling-Bedworth para el cobre.

SOLUCIÓN

La expresión del cociente de Pilling-Bedworth viene dada por la Ecuación 19.6:

$$R = \frac{Md}{amD}.$$

Los restantes datos, aparte de la densidad del Cu_2O, aparecen en el Apéndice 1:

$$R = \frac{[2(63.55) + 16.00](8.93)}{(2)(63.55)(6.00)} = 1.68,$$

que es el valor de la Tabla 19.1.

PROBLEMA 19.1

En el Ejemplo 19.1 se calculó el grosor de un recubrimiento de óxido después de 1 día en una atmósfera oxidante. ¿Cuál sería el grosor del recubrimiento si las medidas fuesen las mismas pero el óxido creciese según una ley de crecimiento lineal?

PROBLEMA 19.2

(a) En el Ejemplo 19.2 se calculó la relación de Pilling-Bedworth para el cobre. En ese caso se supuso que se formaba óxido cuproso, Cu_2O. Calcúlese la relación de Pilling-Bedworth para la posibilidad alternativa de que se formase óxido cúprico, CuO. (La densidad del CuO es 6.40 Mg/cm^3.) **(b)** ¿Es de esperar que el CuO forme un recubrimiento protector? Explíquese brevemente.

19.2. CORROSIÓN ACUOSA: ATAQUE ELECTROQUÍMICO

La **corrosión** es la disolución de un metal en un ambiente acuoso. Los átomos del metal se disuelven en forma de iones. Un modelo simple de esta **corrosión acuosa** se da en la Figura 19.5. Se trata de una **pila electroquímica** en la cual un cambio químico (como la corrosión del hierro anódico) va acompañado de una corriente eléctrica. En las próximas secciones de este capítulo se describirán varios tipos de pilas electroquímicas. El tipo concreto que aparece en la Figura 19.5 se denomina **pila de concentración** porque la corrosión y la corriente eléctrica asociada se deben a diferencias en la concentración de iones. La barra de metal del lado izquier-

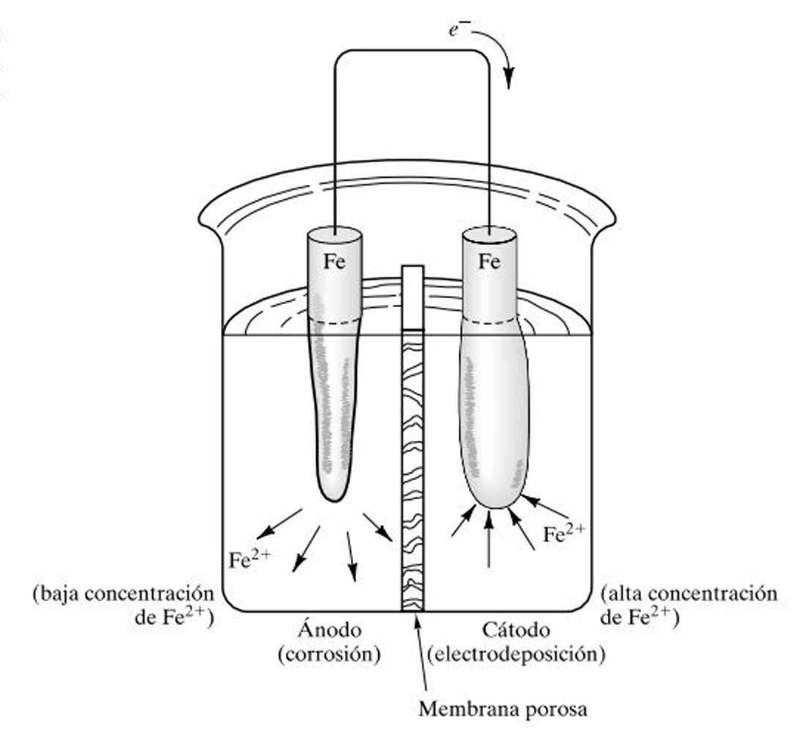


Figura 19.5. En esta pila electroquímica, la corrosión tiene lugar en el ánodo, y la electrodeposición, en el cátodo. La fuerza motriz de las dos reacciones de «semipila» es la diferencia en las concentraciones iónicas.

do de la pila electroquímica es el **ánodo**, es decir, el metal que se disuelve, o corroe, y que aporta los electrones al circuito exterior. La **reacción anódica** se puede expresar como

$$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-. \quad \textbf{(19.7)}$$

Esta reacción es impulsada por un intento de equilibrar la concentración de iones en ambos lados del conjunto de la pila. La membrana porosa permite el tránsito de iones Fe^{2+} entre las dos mitades de la pila (completando así el circuito eléctrico) mientras mantiene una diferencia en los niveles de concentración. La barra de metal del lado derecho de la pila electroquímica es el **cátodo**, el metal que acepta los electrones del circuito exterior y neutraliza los iones en la **reacción catódica**:

$$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe^0. \quad \textbf{(19.8)}$$

En el cátodo, por tanto, el metal se acumula en un fenómeno opuesto a la disolución. Este proceso se conoce como **electrodeposición**. Cada lado de la pila se denomina, de una manera apropiada, **semipila**, y las Ecuaciones 19.7 y 19.8 son, cada una, **reacciones de semipila**. En la Figura 19.6 se muestra un ejemplo de un problema real de corrosión debido a una pila de concentración iónica. Ahora se puede pasar a otros ejemplos de corrosión que implican tipos algo diferentes de pilas electroquímicas.

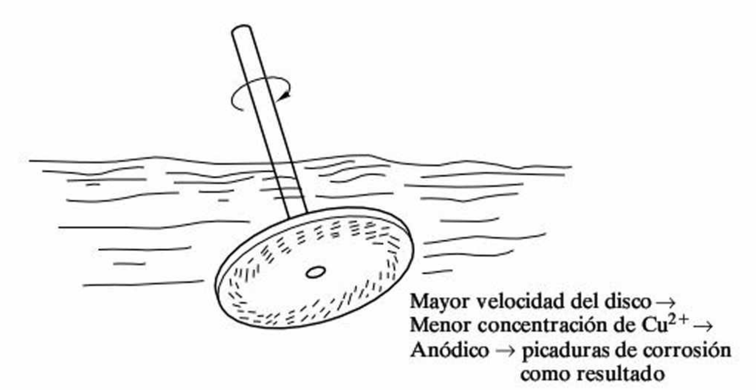


Figura 19.6. Un disco de latón giratorio en una disolución acuosa que contiene iones Cu^{2+} produce un gradiente de concentración de iones cerca de la superficie. La concentración es menor cerca de la zona de la superficie que se mueve más rápida, próxima al borde del disco. Como resultado, esa zona es anódica y se corroe. Este problema es análogo al de la pila de concentración de iones de la Figura 19.5.

EJEMPLO 19.3

En una demostración de laboratorio de una pila de concentración iónica (como la de la Figura 19.5), se mide una corriente eléctrica de 10 mA. ¿Cuántas veces por segundo tiene lugar la reacción que aparece en la Ecuación 19.7?

SOLUCIÓN

La intensidad representa la velocidad del flujo de electrones:

$$I = 10 \times 10^{-3}\ \text{A} = 10 \times 10^{-3}\ \frac{C}{s} \times \frac{1\ \text{electrón}}{0.16 \times 10^{-18}\ \text{C}} = 6.25 \times 10^{16}\ \text{electrones/s.}$$

Como la oxidación de cada átomo de hierro (Ecuación 19.7) produce dos electrones,

$$\text{velocidad de reacción} = (6.25 \times 10^{16}\ \text{electrones/s})(1\ \text{reacción/2 electrones})$$
$$= 3.13 \times 10^{16}\ \text{reacciones/s}$$

PROBLEMA 19.3

En el experimento descrito en el Ejemplo 19.3, ¿cuántas veces por segundo tiene lugar la reacción de reducción (electrodeposición) dada por la Ecuación 19.8?

19.3. CORROSIÓN GALVÁNICA DE DOS METALES

En la sección precedente se construyó una pila electroquímica permitiendo diferentes concentraciones iónicas en la cercanías de un determinado tipo de metal. La Figura 19.7 muestra que una pila se puede construir con dos metales diferentes incluso aunque cada uno esté rodeado por igual concentración de sus iones en so-

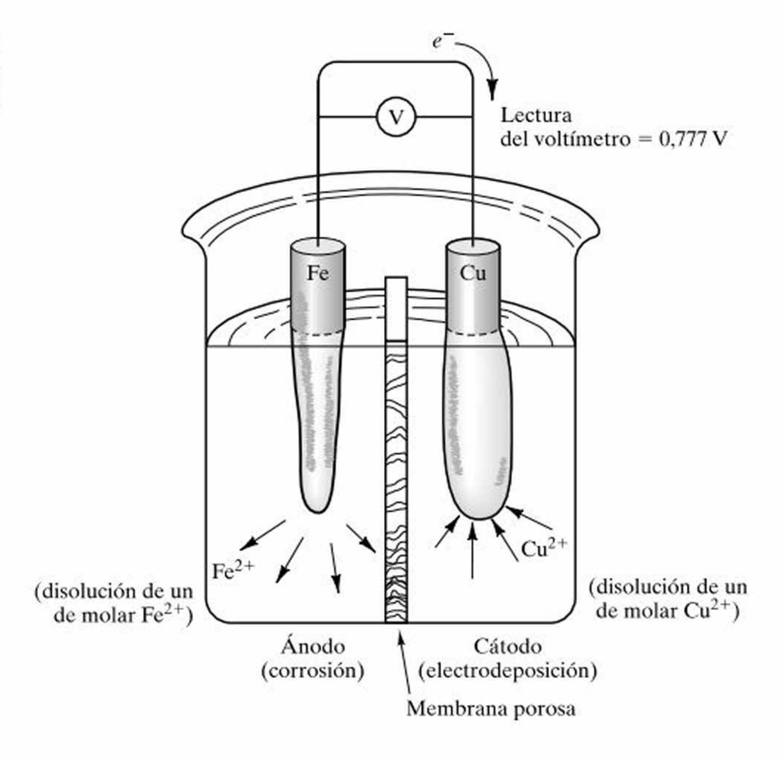


Figura 19.7. Una pila galvánica se obtiene con dos metales diferentes. El metal más «anódico» se corroe.

lución acuosa. En esta **pila galvánica**[2], la barra de hierro, rodeada por una disolución 1 molar de Fe^{2+}, es el ánodo y se corroe. (Recuérdese que una disolución 1 molar contiene 1 átomo-gramo de iones en un litro de disolución.) La barra de cobre, rodeada por una disolución 1 molar de Cu^{2+}, es el cátodo, y el Cu^0 recubre la barra. La reacción en el ánodo es equivalente a la de la Ecuación 19.7, y la reacción en el cátodo es

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0. \qquad \textbf{(19.9)}$$

La fuerza motriz del conjunto de la pila de la Figura 19.7 es la tendencia relativa de cada metal a ionizarse. El flujo neto de electrones desde la barra de hierro a la barra de cobre es el resultado de la mayor tendencia del hierro a ionizarse. El proceso electroquímico total lleva asociado un voltaje de 0.777 V. Debido a la fre-

---

[2] Luigi Galvani (1737-1798), anatomista italiano. En la Sección 5.3 se vio que la mayor contribución a la ciencia de los materiales vino de la ciencia médica (las leyes de difusión de Adolf Fick). De la misma manera, gran parte del entendimiento básico de la electricidad es debido a Galvani, profesor de anatomía en la Universidad de Bolonia. Él usó los espasmos de los músculos de las ancas de rana para observar la corriente eléctrica. Para repetir el experimento de Benjamin Franklin con los rayos, Galvani puso los músculos de las ancas de rana en ganchos de latón cerca de un enrejado de hierro. Durante una tormenta, los músculos sufrieron realmente espasmos, lo que demostró así la naturaleza eléctrica de los rayos. Pero Galvani se dio cuenta de que también sufrían espasmos cada vez que los músculos tocaban el latón y el hierro a la vez. Había descubierto la «pila galvánica». Cuando en 1820 se desarrolló un instrumento capaz de medir la corriente, Ampère (*véase* la Sección 15.1) sugirió que fuera conocido como galvanómetro.

cuente existencia de pilas galvánicas, se ha hecho una recopilación sistemática de los voltajes asociados a las reacciones de cada semipila. Esta **serie de fuerzas electromotrices** (fem) se da en la Tabla 19.2. Por supuesto, estas semipilas existen exclusivamente en parejas. Todos los valores de fem que aparecen en la Tabla 19.2 están definidos en relación a un electrodo de referencia que, por convención, se toma como la ionización del H_2 gaseoso sobre una superficie de platino. Se dice que los metales del final de la serie de fem son más *activos* (es decir, anódicos). Los del principio son más *nobles* (es decir, catódicos). El voltaje total medido en la Figura 19.7 es la diferencia de los potenciales de las dos semipilas [+0.337 V − (−0.440 V) = 0.777 V].

Tabla 19.2. Serie de fuerzas electromotrices.

	Equilibrio metal-ion metálico (actividad unitaria)	Potencial del electrodo respecto al electrodo normal de hidrógeno a 25 °C (V)
	$Au—Au^{3+}$	+1.498
↑	$Pt—Pt^{2+}$	+1.200
Noble o	$Pd—Pd^{2+}$	+0.987
catódico	$Ag—Ag^{+}$	+0.799
	$Hg—Hg_2^{2+}$	+0.788
	$Cu—Cu^{2+}$	+0.337
	$H_2—H^{+}$	0.000
	$Pb—Pb^{2+}$	−0.216
	$Sn—Sn^{2+}$	−0.136
	$Ni—Ni^{2+}$	−0.250
	$Co—Co^{2+}$	−0.277
	$Cd—Cd^{2+}$	−0.403
	$Fe—Fe^{2+}$	−0.440
	$Cr—Cr^{3+}$	−0.744
	$Zn—Zn^{2+}$	−0.763
Activo o	$Al—Al^{3+}$	−1.662
anódico	$Mg—Mg^{2+}$	−2.363
↓	$Na—Na^{+}$	−2.714
	$K—K^{+}$	−2.925

Fuente: Según A. J. de Bethune y N. A. S. Loud, como se resume en M. G. Fontana y N. D. Greene, *Corrosion Engineering*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978.

Aunque es una guía útil para ver las tendencias de corrosión galvánica, la Tabla 19.2 es algo idealista. Los diseños de ingeniería rara vez involucran metales puros en disoluciones con concentraciones normalizadas. En lugar de eso, emplean aleaciones comerciales en ambientes acuosos variados. Para tales casos, una tabla de voltajes normalizados es menos útil que una simple clasificación cualitativa de las aleaciones según sus tendencias relativas a ser activas o nobles. Como ejemplo, en la Tabla 19.3 se da la **serie galvánica** en agua de mar. Este listado es una guía útil para que los ingenieros de diseño predigan el comportamiento relativo de ma-

Tabla 19.3. Serie galvánica en agua de mar[a].

	Platino
↑	Oro
Noble o catódico	Grafito
	Titanio
	Plata
	Clorimet 3 (62 Ni, 18 Cr, 18 Mo)
	Hastelloy C (62 Ni, 17 Cr, 15 Mo)
	Acero inoxidable al Mo 18-8 (pasivo)
	Acero inoxidable 18-8 (pasivo)
	Acero inoxidable al cromo 11-30% Cr (pasivo)
	Inconel (pasivo) (80 Ni, 13 Cr, 7 Fe)
	Níquel (pasivo)
	Soldadura de plata
	Monel (70 Ni, 30 Cu)
	Cuproníquel (60-90 Cu, 40-10 Ni)
	Bronces (Cu—Sn)
	Cobre
	Latones (Cu—Zn)
	Clorimet 2 (66 Ni, 32 Mo, 1 Fe)
	Hastelloy B (60 Ni, 30 Mo, 6 Fe, 1 Mn)
	Inconel (activo)
	Níquel (activo)
	Estaño
	Plomo
	Soldaduras de plomo-estaño
	Acero inoxidable al Mo 18-8 (activo)
	Acero inoxidable 18-8 (activo)
	Resist de Ni (fundición con alto contenido en níquel)
	Acero inoxidable al cromo, 13% Cr (activo)
	Fundición
	Acero o hierro
	Aluminio 2024 (4.5 Cu, 1.5 Mg, 0.6 Mn)
Activo o anódico	Cadmio
↓	Aluminio puro comercial (1100)
	Cinc
	Magnesio y aleaciones de magnesio

Fuente: De los ensayos llevados a cabo por la International Nickel Company y resumidos por M. G. Fontana y N. D. Greene, *Corrosion Engineering*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978.

[a] (Activo) y (pasivo) indican si se ha desarrollado o no una película de óxido pasivo en la superficie de la aleación.

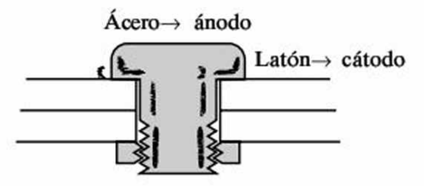


Figura 19.8. Un tornillo de acero en una placa de latón crea una pila galvánica análoga al sistema del modelo de la Figura 19.7.

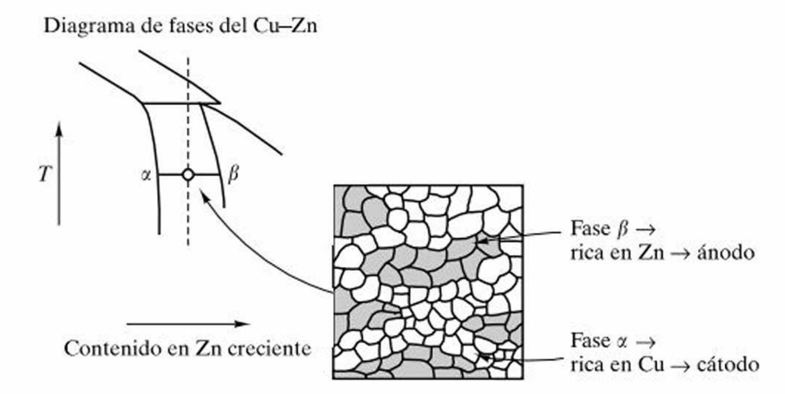


Figura 19.9. Se puede generar una pila galvánica a escala microscópica. Aquí, el latón β (estructura c.c. cuerpo) es rico en cinc y anódico en comparación con el latón α (estructura c.c. caras), que es rico en cobre.

teriales próximos en aplicaciones marinas. Un examen riguroso de esta serie galvánica muestra que la composición de la aleación puede afectar radicalmente a la tendencia a la corrosión. Por ejemplo, el acero (al carbono, no aleado) está cerca del extremo activo de la serie, mientras que algunos aceros inoxidables inertes están entre las aleaciones más estables. El acero y el latón están bastante separados, y la Figura 19.8 muestra un ejemplo típico de corrosión galvánica en el que imprudentemente se ha elegido un tornillo de acero para fijar una placa de latón en un ambiente marino. En la Figura 19.9 se recuerda que las microestructuras con dos fases pueden producir una pila galvánica a pequeña escala que conduce a la corrosión, incluso en ausencia de un electrodo independiente a escala macroscópica.

EJEMPLO 19.4

Supóngase que se prepara una demostración de laboratorio de una pila galvánica similar a la de la Figura 19.7, pero se hace necesario usar cinc y hierro para los electrodos. **(a)** ¿Qué electrodo sufrirá la corrosión? **(b)** Si los electrodos se sumergen en disoluciones 1 molar de sus iones respectivos, ¿cuál será el voltaje medido entre los electrodos?

SOLUCIÓN

(a) Mirando en la Tabla 19.2 se comprueba que el cinc es anódico en relación al hierro. Por lo tanto, el cinc sufrirá la corrosión.

(b) Usando de nuevo la Tabla 19.2, el voltaje será

$$\text{voltaje} = (-0.440\ \text{V}) - (-0.763\ \text{V}) = 0.323\ \text{V}.$$

PROBLEMA 19.4

En el Ejemplo 19.4 se analiza una pila galvánica simple formada por electrodos de cinc y hierro. Realícese un análisis similar para una pila galvánica compuesta por electrodos de cobre y cinc sumergidos en disoluciones 1 molar de sus iones.

19.4. CORROSIÓN POR REDUCCIÓN GASEOSA

Hasta aquí, los ejemplos de corrosión acuosa han supuesto corrosión en el ánodo y electrodeposición en el cátodo. El lector puede haber recordado, basándose en su propia experiencia, varios ejemplos de corrosión en los que no existe ningún proceso de deposición aparente. Esos casos son, de hecho, bastante comunes (por ejemplo, la herrumbre). La electrodeposición no es el único proceso que sirve como reacción catódica. Cualquier proceso de reducción química que consuma electrones cumplirá con ese propósito. La Figura 19.9 ilustra un modelo de pila electroquímica basada en la **reducción gaseosa**. La reacción en el ánodo vuelve a venir dada por la Ecuación 19.6, pero ahora la reacción en el cátodo es

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-, \qquad \textbf{(19.10)}$$

en la cual se usan dos moléculas de agua y cuatro electrones del circuito externo para reducir una molécula de oxígeno y dar cuatro grupos hidroxilo. El hierro del cátodo sirve únicamente como fuente de electrones. En este caso no es un sustrato para la electrodeposición. La Figura 19.10 puede ser calificada como **una pila de concentración de oxígeno**, en contraste con la Figura 19.5, que era una **pila de concentración de iones**. En la Figura 19.11 se muestran algunas pilas de oxidación que aparecen en la práctica. Ésta es una fuente de daño por corrosión especialmente problemática. Por ejemplo, una grieta superficial (Figura 19.11a) es una zona «estancada» del ambiente acuoso con una concentración de oxígeno relativamente baja. Como resultado, el extremo de la grieta sufre corrosión, lo que hace que

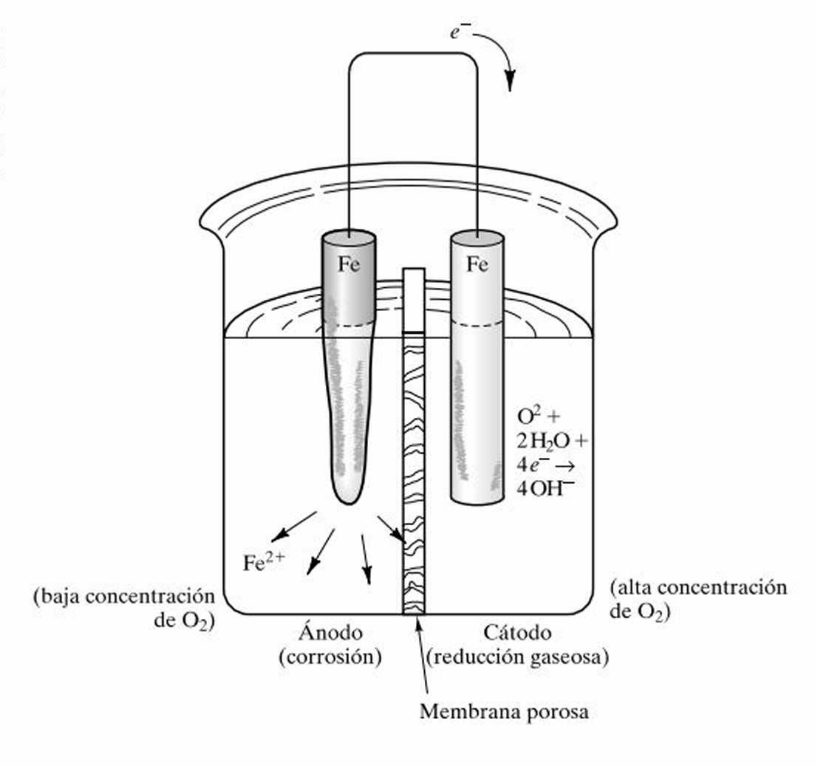


Figura 19.10. En una pila de concentración de oxígeno, la fuerza motriz de la reacción es la diferencia en la concentración de oxígeno. La corrosión tiene lugar en el ánodo, con carencia de oxígeno. La reacción catódica es una reducción gaseosa.

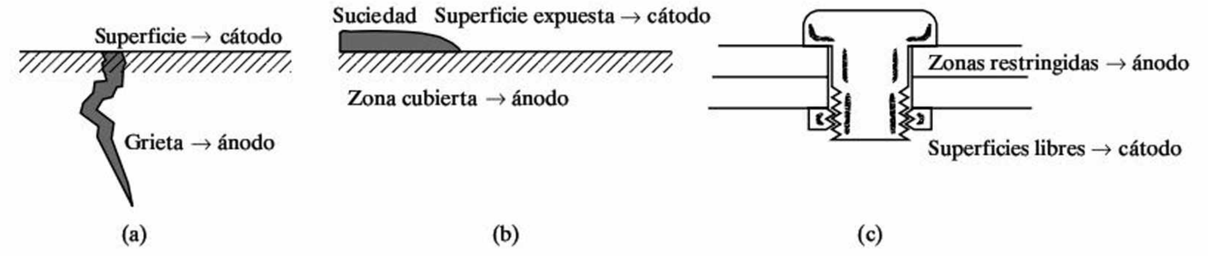


Figura 19.11. Varios ejemplos prácticos de corrosión debida a pilas de concentración de oxígeno. En todos los casos, el metal se corroe cerca de las regiones con falta de oxígeno en un ambiente acuoso.

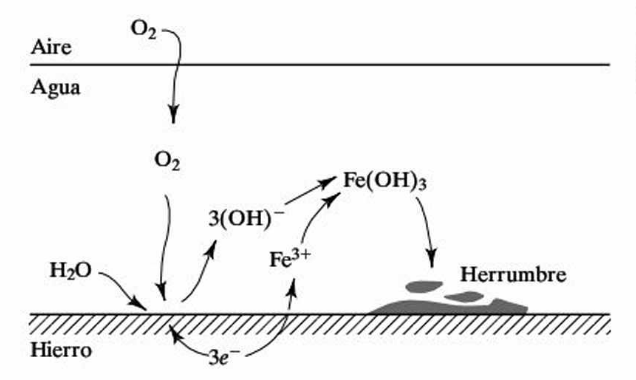


Figura 19.12. La herrumbre de las aleaciones de hierro es otra reacción de corrosión asociada con la reducción gaseosa.

ésta crezca. Este incremento en la profundidad de la grieta aumenta el grado de disminución de oxígeno, lo cual, a su vez, intensifica el mecanismo de corrosión. El problema de corrosión más familiar, la **herrumbre** de las aleaciones de hierro, es otro ejemplo de la reducción del oxígeno como reacción catódica. El proceso completo aparece en la Figura 19.12. La herrumbre es el producto de la reacción, $Fe(OH)_3$, que precipita en la superficie del hierro. Aunque se ha hecho hincapié en la reducción del oxígeno como ejemplo, una gran variedad de reacciones gaseosas son susceptibles de servir como cátodos. En metales sumergidos en ácido, la reacción catódica puede ser

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow, \qquad \textbf{(19.11)}$$

en la cual, parte de la gran concentración de iones hidrógeno se reduce a hidrógeno gaseoso, que se desprende de la disolución acuosa.

En las anteriores secciones, se han visto distintas pilas electroquímicas asociadas a la corrosión. En general no se ha hablado de las concentraciones sino para referirse a la disolución estándar, 1-molar (1 M) para corrosión galvánica (Tabla 19.2). El efecto de variaciones en la concentración de las soluciones está dado por la **ecuación de Nernst**[3], que dice que el voltaje de la célula, V, es dado por

$$V = V^0 - (RT/nF)\ln K, \qquad \textbf{(19.12)}$$

---

[3] Hermann Walther Nernst (1864-1941), químico alemán. Entrenado originalmente como físico, Nernst demostró un dominio sin par de las fundaciones teóricas de la química física. Hizo numerosas contribuciones a la electroquímica, incluyendo la ecuación famosa que lleva su nombre.

donde V_0 es el voltaje en condiciones estándar, R es la constante universal de gases, T es la temperatura absoluta, n es el número de los electrones transferidos en la ecuación de la corrosión, F es la constante de Faraday[4] y K es un cociente de la reacción. La constante de Faraday es la cantidad de carga eléctrica en 1 mol de electrones (= 96 500 C/mol). Para una reacción química dada, por ejemplo

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \tag{19.13}$$

El cociente de la reacción se define como

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}, \tag{19.14}$$

donde $[A]$, etc., representan la actividad de una especie química dada. Para las soluciones iónicas, la actividad es la concentración molar. Para los gases, la actividad es la presión en atmósferas. La actividad de un metal puro, sólido se toma como 1.0.

Para mayor sencillez, el término $(RT/nF)\ln K$ en la Ecuación 19.2 se calcula generalmente a 25 °C, y el logaritmo natural se sustituye por logaritmo base 10, dando la forma

$$V = V^0 - (0.059/n)\log_{10} K. \tag{19.15}$$

Como ejemplo del uso de la ecuación de Nernst, considérese la combinación de las Ecuaciones 19.7 y 19.11:

$$\begin{array}{rl} Fe^0 & \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \\ + \quad 2H^+ + 2e^- & \rightarrow H_2 \uparrow \\ \hline Fe^0 + 2H^+ & \rightarrow Fe^2 + H_2 \uparrow \end{array} \tag{19.16}$$

Para la reacción total de la pila, la Ecuación 19.15 se convierte en

$$V = V^0 - (0.059/2)\log_{10}\frac{[Fe^{2+}][H_2]}{[Fe^0][H^+]^2}. \tag{19.17}$$

La Ecuación 19.17 indica que el voltaje de la célula es una función sensible del pH ($\equiv -\log_{10}[H^+]$). De hecho, para la medida del pH se usa una célula electroquímica especialmente diseñada con un voltímetro calibrado para leer el pH directamente.

[4] Michael Faraday (1791-1867), químico y físico inglés. Nacido en la pobreza, trabajó de aprendiz de un encuadernador a la edad de 14 años. Aprovechó esta oportunidad para leer libros sobre cuestiones de física y química y asistir a clases sobre la materia en Londres. Demostrando unas enormes dotes intelectuales, le ofrecieron en 1812 el puesto de ayudante del laboratorio en la institución real. Ayudó al éxito eventual de su mentor, Humphry Davy, como el científico más famoso y más influyente en Inglaterra. Hizo numerosas contribuciones a la química y a la teoría de la electricidad, incluyendo su convergencia en el tema de la electroquímica.

EJEMPLO 19.5

En la pila de concentración de oxígeno de la Figura 19.10, ¿qué volumen de oxígeno gaseoso (en CN) se debe consumir en el cátodo para producir la corrosión de 100 g de hierro? [CN significa «condiciones normales de presión y temperatura», que son 0 °C (= 273 K) y 1 atm.]

SOLUCIÓN

El vínculo común entre la reacción de corrosión (Ecuación 19.7) y la reacción de reducción gaseosa (Ecuación 19.10) es la producción (y consumo) de electrones:

$$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad \textbf{(19.7)}$$

y

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-. \qquad \textbf{(19.10)}$$

Un mol de hierro produce 2 moles de electrones, pero sólo se necesita 1/2 mol de O_2 gaseoso para consumir 2 moles de electrones. Utilizando los datos del Apéndice 1, se puede escribir

$$\text{moles de } O_2 \text{ gas} = \frac{100 \text{ g Fe}}{(55.85 \text{ g Fe/g}\cdot\text{átomo Fe})} \times \frac{\frac{1}{2} \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol Fe}} = 0.895 \text{ mol } O_2.$$

Usando la ecuación de los gases ideales, se obtiene

$$pV = nRT \quad \text{o} \quad V = \frac{nRT}{p}.$$

En condiciones normales de presión y temperatura (CN),

$$V = \frac{(0.895 \text{ mol})(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(273 \text{ K})}{(1 \text{ atm})(1 \text{ Pa}/9.869 \times 10^{-6} \text{ atm})} = 0.0201 \frac{\text{J}}{\text{Pa}} = 0.0201 \frac{\text{N}\cdot\text{m}}{\text{N/m}^2}$$
$$= 0.0201 \text{ m}^3.$$

EJEMPLO 19.6

La Ecuación 19.16 representa una pila Fe/H_2. Considérese una pila similar Zn/H_2 que tenga un voltaje de 0.45 V a 25 °C cuando $[Zn^{+2}] = 1.0$ M y $p_{H_2} = 1.0$ atmósferas. Calcúlese el pH correspondiente.

SOLUCIÓN

Para esta pila, puede escribirse la Ecuación 19.16 como

$$Zn^0 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2\uparrow.$$

Con los datos de la Tabla 19.2 el voltaje estándar de la pila en condición estándar es

$$V^0 = 0.000 \text{ V} - (-0.763 \text{ V}) = 0.763 \text{ V}.$$

Como se transfieren dos electrones por atomo de Zn, $n = 2$. En esta pila, las Ecuaciones 19.14 y 19.15 pueden combinarse para dar

$$V = V^0 = (0.059/2)\log_{10}\frac{[Zn^{2+}]p_{H_2}}{[Zn^0][H^+]^2},$$

o

$$0.45\ \text{V} = 0.763\ \text{V} - (0.59/2)\log_{10}\frac{[1.0][1.0]}{[1.0][H^+]^2}.$$

Reordenando términos,

$$\frac{0.45\ \text{V} - 0.763\ \text{V}}{(-0.059)/2} = \log_{10}\frac{1}{[H^+]^2} = \log_{10}[H^+]^{-2} = -2\log_{10}[H^+],$$

o

$$\frac{-\log_{10}[H^+] = (0.45\ \text{V} - 0.763\ \text{V})2}{(-0.059)2 = 5.29},$$

o, por definicón, pH = 5.29.

PROBLEMA 19.5

Calcúlese el volumen de O_2 consumido (en CN) en la corrosión de 100 g de cromo. (En este caso, los iones trivalentes Cr^{3+} se encuentran en el ánodo.) (*Véase* el Ejemplo 19.5.)

PROBLEMA 19.6

Si la reducción de la concentración de Zn^{2+} en la célula Zn/H_2 de M del Problema 19.6 a 0.1 de la muestra aumenta el voltaje de la célula a 0.542 V, ¿cuál es el pH correspondiente?

19.5. EFECTO DE LA TENSIÓN MECÁNICA EN LA CORROSIÓN

Además de los diversos factores químicos que conducen a la corrosión, la **tensión mecánica** puede contribuir también. Las zonas sometidas a tensiones mecánicas elevadas en un determinado material se comportan como ánodos en comparación con las regiones sometidas a bajas tensiones. En efecto, el estado de alta energía del metal bajo tensión[5] mecánica disminuye la barrera energética para la ionización. En la Figura 19.13a se muestra el modelo de **una pila electroquímica con tensión mecánica**. Un ejemplo práctico de ese tipo de pilas con tensión mecánica

[5] *N. del T:* El término inglés *stress* puede ser traducido como *esfuerzo* o como *tensión*. Este tipo de corrosión es conocida más comúnmente en castellano como **corrosión bajo tensión** y se refiere a la tensión mecánica y no a la tensión eléctrica.

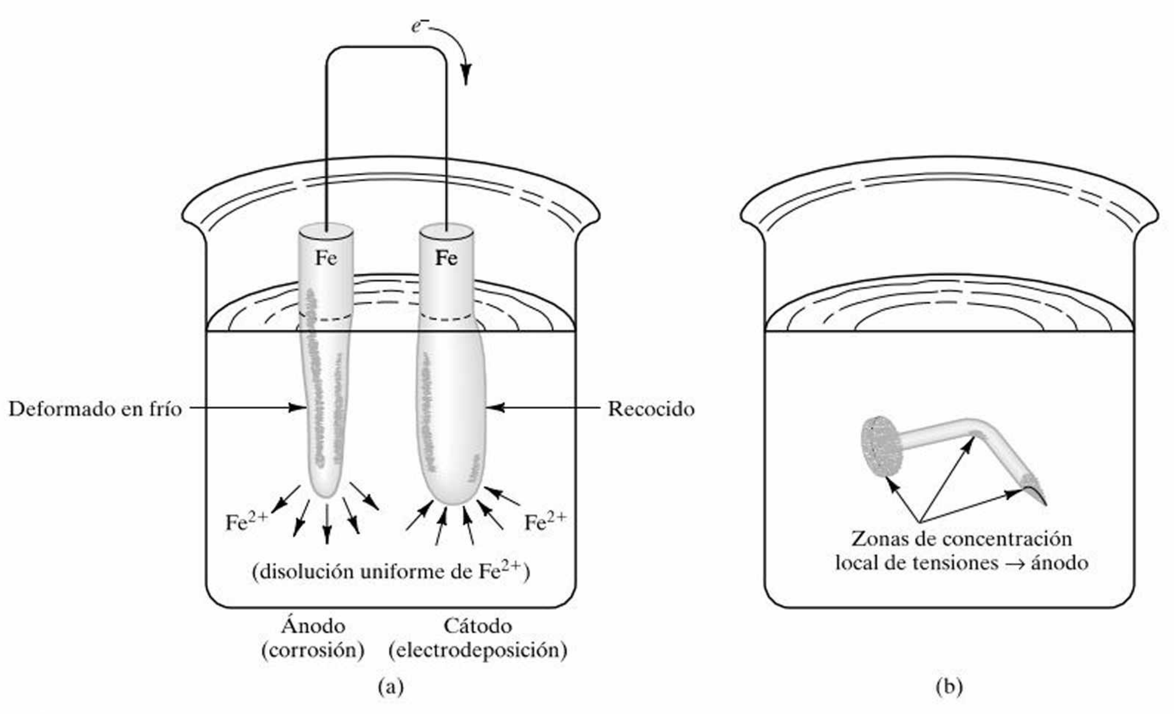


Figura 19.13. (a) Modelo de una pila electroquímica con tensión mecánica. El electrodo bajo la tensión mecánica más alta es anódico y se corroe. (b) Ejemplo común de una pila con tensión mecánica. En un ambiente acuoso, las zonas de un clavo que soportaron tensión durante la fabricación o el uso se corroen localmente.

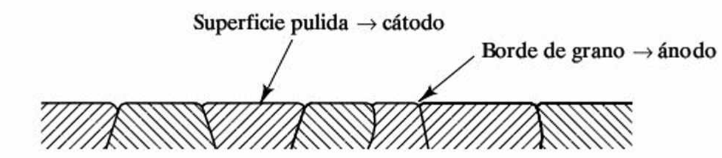


Figura 19.14. A escala microscópica, los bordes de grano son zonas de concentración local de tensiones y son susceptibles de un ataque acelerado.

aparece en la Figura 19.13b, en la que las zonas de un clavo tensionadas durante su fabricación o su uso se vuelven propensas a un ataque corrosivo local.

Los bordes de grano son regiones de la microestructura de alta energía (*véase* la Sección 4.4). Como resultado, son propensas a un ataque acelerado en un ambiente corrosivo (Figura 19.14). Aunque éste puede ser el origen de problemas como la fractura intergranular, también puede ser la base de procesos útiles como el mordentado ácido de probetas pulidas para inspección microscópica.

19.6. MÉTODOS DE PREVENCIÓN DE LA CORROSIÓN

En las Secciones 19.2 a 19.5 se ha presentado una idea general de un espectro tan amplio de mecanismos de corrosión, que no debería sorprender que la corrosión suponga actualmente un coste de muchos miles de millones para la sociedad. Incluso delgadas capas de humedad atmosférica condensada son ambientes acuosos

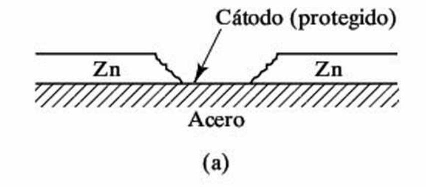
suficientes para llevar a las aleaciones metálicas a una corrosión apreciable por medio de alguno de esos mecanismos. Un gran reto para todos los ingenieros que utilizan metales en sus diseños es evitar el ataque corrosivo. Cuando sea imposible una prevención total, se deberían minimizar las pérdidas. De acuerdo con la amplia variedad de problemas de corrosión, hay disponible una extensa gama de medidas preventivas.

El principal medio de prevenir la corrosión es la **selección de materiales**. Los entusiastas de las embarcaciones aprenden rápidamente a evitar tornillos de acero en soportes de latón. Una aplicación cuidadosa de los principios de este capítulo permite al ingeniero de materiales encontrar aquellas aleaciones menos sensibles a determinados ambientes corrosivos. De la misma manera, la **selección del diseño** puede minimizar el daño. Se evitarán las uniones con rosca y otras zonas similares de altas tensiones mecánicas cuando sea posible. Cuando se requiera formar pares galvánicos, se deberían evitar ánodos de área pequeña junto a cátodos de gran superficie. La gran densidad de corriente resultante en el ánodo acelera la corrosión.

Cuando se deba usar una aleación en un ambiente acuoso en el que pueda tener lugar la corrosión, se dispone de técnicas adicionales para evitar la degradación. Los **recubrimientos protectores** proporcionan una barrera entre el metal y su entorno. La Tabla 19.4 enumera varios ejemplos. Están divididos en tres categorías, correspondientes a los materiales estructurales fundamentales: metales, cerámicos y polímeros. El cromado se ha usado tradicionalmente en acabados decorativos de automóviles. El **acero galvanizado** funciona según un principio algo diferente. Como se puede ver en la Figura 19.15, la protección la proporciona un recubrimiento de cinc. Como el cinc es anódico en comparación con el acero, una rotura en el recubrimiento no lleva a la corrosión del acero, que es catódico y queda protegido. Esto sucede a diferencia de los recubrimientos más estables (por ejemplo, el estaño sobre el acero de la Figura 19.15), en los que una rotura conduce a una corrosión acelerada del sustrato. Como se analizó en la Sección 19.1, los recubri-

Tabla 19.4. Recubrimientos protectores para la prevención de la corrosión.

Clase	Ejemplos
Metálico	Cromado
	Acero galvanizado
Cerámico	Acero inoxidable
	Esmalte de porcelana
Polimérico	Pintura



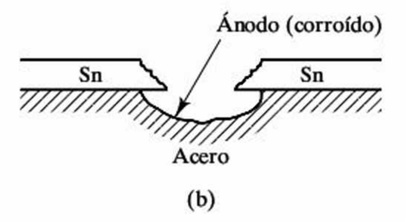


Figura 19.15. (a) El acero galvanizado consiste en un recubrimiento de cinc sobre un sustrato de acero. Como el cinc es anódico respecto al hierro, una rotura del recubrimiento no lleva a la corrosión del sustrato. (b) Por el contrario, un recubrimiento más noble como el «estañado» es protector sólo mientras el recubrimiento se mantiene libre de grietas. En una grieta, el sustrato anódico se ve atacado de una forma preferente.

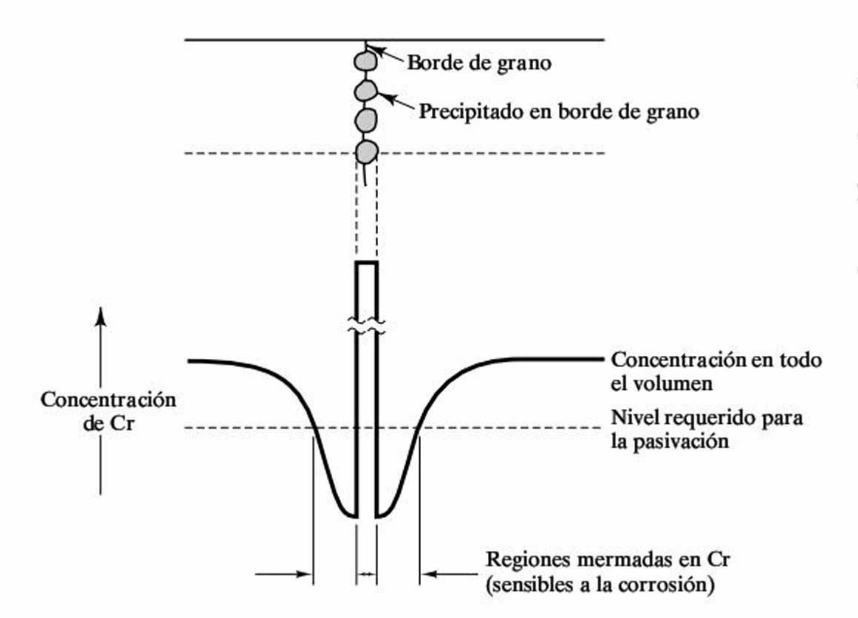


Figura 19.16. El calentamiento de un acero inoxidable puede causar la precipitación de partículas de carburo de cromo, dejando las zonas adyacentes de la microestructura mermadas en cromo y, por lo tanto, sensibles a la corrosión. En este efecto se basa la advertencia habitual de evitar la soldadura de componentes de acero inoxidable.

mientos estables de óxido en un metal pueden ser protectores. El recubrimiento de óxido (Fe, Cr) sobre el acero inoxidable es un ejemplo clásico. Pero la Figura 19.16 ilustra una limitación para este material. Un calentamiento excesivo (por ejemplo, una soldadura) puede provocar la precipitación de carburo de cromo en los bordes de grano. El resultado es la reducción de la cantidad de cromo próxima a los precipitados y la susceptibilidad al ataque corrosivo en esa zona. Una alternativa a una capa de óxido es un recubrimiento cerámico. Los **esmaltes de porcelana** son recubrimientos de silicato vítreo con coeficientes de dilatación térmica razonablemente cercanos a los de sus sustratos metálicos. Los recubrimientos poliméricos pueden proporcionar una protección similar, generalmente con un menor coste. La pintura es el ejemplo más común. Hay que diferenciar entre pinturas de «esmalte», que son recubrimientos orgánicos poliméricos, y esmaltes de porcelana, que son silicatos vítreos.

El recubrimiento del acero galvanizado (*véase* la Tabla 19.4) es un ejemplo especial de un **ánodo de sacrificio**. Un ejemplo general, distinto del recubrimiento, se da en la Figura 19.17. Es un tipo de **protección galvánica**. Otro es el uso de **corrientes impresas,** en el que se utiliza un voltaje externo para oponerse al debido a la reacción electroquímica. Este voltaje detiene el flujo de electrones necesario para que la reacción de corrosión continúe. La Figura 19.18 muestra un ejemplo común de esta técnica.

Una última aproximación a la prevención de la corrosión es el uso de un **inhibidor**, que se define como una sustancia que, usada en pequeñas concentraciones, disminuye la velocidad de corrosión. Hay una diversidad de inhibidores, que emplean varios mecanismos. La mayoría son compuestos orgánicos que forman capas adsorbidas en la superficie del metal. Esto proporciona un sistema similar al de los recubrimientos protectores estudiados con anterioridad. Otros inhibidores influyen en las reacciones de reducción gaseosa asociadas al cátodo (*véase* la Sección 19.4).

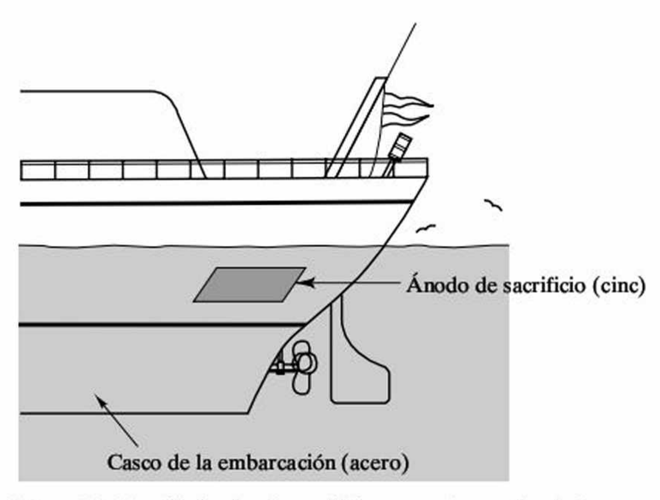


Figura 19.17. Un ánodo de sacrificio es una forma simple de protección galvánica. El acero galvanizado de la Figura 19.15a es una forma especial de esta protección.

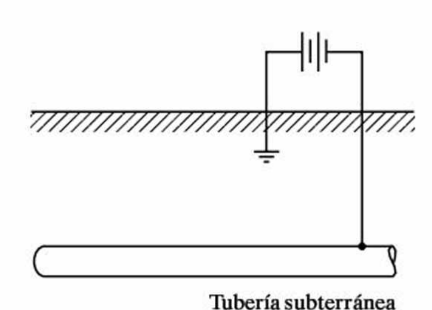


Figura 19.18. Una corriente impresa es una forma de protección galvánica que contrarresta el potencial de corrosión.

EJEMPLO 19.7

Un ánodo de sacrificio de 2 kg se fija al casco de una embarcación (*véase* la Figura 19.17). Si el ánodo dura tres meses, ¿cuál es la intensidad media de corrosión durante ese período?

SOLUCIÓN

Usando los datos del Apéndice 1, se puede escribir

$$\text{current} = \frac{2 \text{ kg}}{3 \text{ meses}} \times \frac{1.000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{0.6023 \times 10^{24} \text{ átomos}}{24.31 \text{ g}}$$

$$\times \frac{2 \text{ electrones}}{\text{átomo}} \times \frac{0.16 \times 10^{-18} \text{ C}}{\text{electrón}}$$

$$\times \frac{1 \text{ mes}}{31 \text{ d}} \times \frac{1 \text{ d}}{24 \text{ h}} \times \frac{1 \text{ h}}{24 \text{ h}} \times \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \times \frac{1 \text{ A}}{1 \text{ C/s}} = 1.97 \text{ A.}$$

PROBLEMA 19.7

En el Ejemplo 19.7 se calculó la corriente media en un ánodo de sacrificio. Supóngase que la velocidad de corrosión pudiera disminuirse en un 25 por ciento usando un bloque de magnesio recocido. ¿Qué masa de dicho ánodo recocido se necesitaría para proporcionar protección frente a la corrosión durante **(a)** tres meses y **(b)** todo un año?

19.7. CURVAS DE POLARIZACIÓN

En las Secciones 19.2 a 19.6 se han visto varias formas de corrosión y métodos para evitar los daños por corrosión. Una forma común de supervisar el comportamiento a corrosión es representar la relación entre el potencial electroquímico (en voltios) de una reacción dada de semipila frente a la velocidad de corrosión. La Figura 19.19 da ese diagrama para una semipila anódica. Debe observarse que la relación es lineal cuando la velocidad de corrosión se representa en escala logarítmica. La Figura 19.20 muestra que la intersección de los diagramas para las reacciones catódicas y anódicas individuales de semipila definen un potencial de corrosión, V_c. En la Figura 19.20, considerando la reacción anódica, puede definirse la **polarización** anódica como una **sobretensión (η)** sobre el potencial de corrosión. Físicamente, la polarización anódica representa el déficit de electrones producidos en una reacción de oxidación del metal cuando se aplica una sobretensión. Idénticamente, la polarización catódica, o sobretensión negativa, representada en la Figura 19.20 corresponde a una acumulación de electrones en la superficie del metal en una reacción de reducción, como la Ecuación 19.8.

En metales como el cromo y aleaciones como el acero inoxidable, el diagrama de potencial frente a velocidad de corrosión de la Figura 19.20 muestra una caída brusca en la velocidad de corrosión por encima de un cierto potencial crítico, V_p (Figura 19.21). A pesar de un alto nivel de la polarización anódica sobre V_p, la velocidad de corrosión cae debido a la formación de una película fina protectora de óxido, que actúa de barrera a la reacción anódica de la disolución. La resistencia a la corrosión por encima de V_p se llama **pasividad**. La caída en la velocidad de corrosión por encima de V_p puede ser tan grande como 10^3 a 10^6 veces inferior a la velocidad máxima en estado activo. Al aumentar el potencial de corrosión, permanece constante esta baja velocidad hasta que la película pasiva se rompe con un potencial relativamente alto, y se produce un aumento normal de la corrosión en la región **transpasiva**.

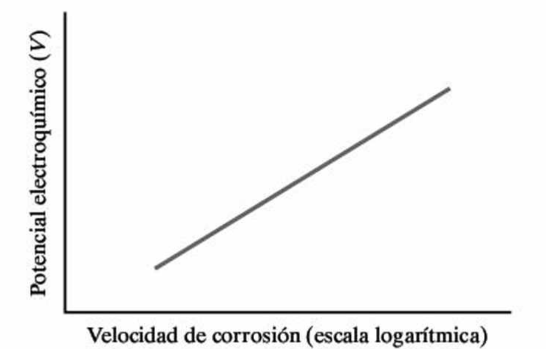


Figura 19.19. Ilustración esquemática del diagrama lineal-semilogarítmico del potencial electroquímico contra la velocidad de corrosión para una semipila anódica.

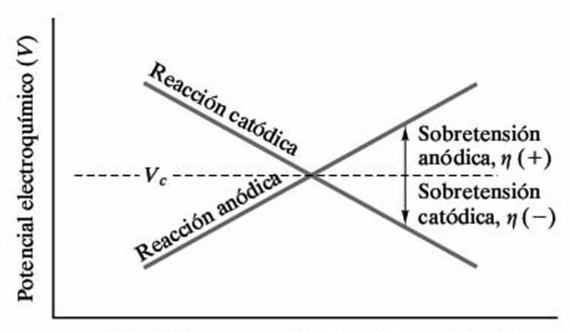


Figura 19.20. Ilustración esquemática del establecimiento del potencial de corrosión, V_c, como la intersección de los diagramas anódicos y catódicos de la reacción. La polarización anódica corresponde a una sobretensión positiva, η.

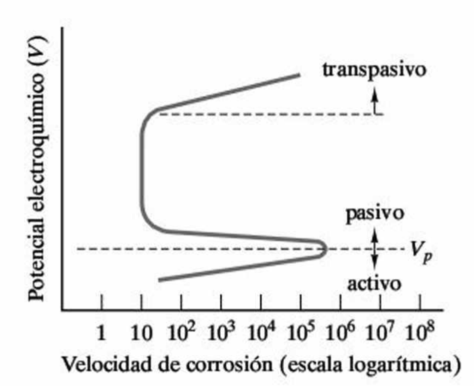


Figura 19.21. Ilustración esquemática de la pasividad. La velocidad de corrosión para un metal dado cae bruscamente para un potencial oxidante superior a V_p.

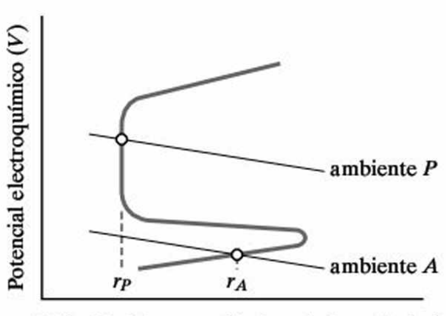


Figura 19.22. La posición del diagrama catódico puede afectar a la naturaleza de la corrosión metálica. El ambiente *A* intersecta la curva anódica de la polarización en la región activa, y el ambiente *P* intersecta en la región pasiva.

La Figura 19.22 ilustra cómo un ánodo dado puede exhibir comportamiento activo o pasivo dependiendo del ambiente corrosivo específico. En efecto, la curva de la Figura 19.21 se cruza con dos curvas catódicas para los ambientes *A* y *P*. El ambiente *A* produce una intersección que corresponde al r_A, una tasa relativamente alta de la corrosión que representa comportamiento activo. El ambiente *P* produce una intersección que corresponde al r_P, una tasa relativamente baja de la corrosión que representa comportamiento pasivo. Un ejemplo específico de la Figura 19.22 es el acero inoxidable del tipo 304, que es activo en agua salada desaireada y pasivo en agua salada aireada.

Las representaciones esquemáticas de las Figuras 19.19 a 19.22 utilizaron una escala logarítmica para la velocidad de corrosión en el eje de abscisas. La velocidad de corrosión, r (en $mol/m^2 \cdot s$), se puede relacionar con la densidad de corriente, i (en A/m^2), mediante

$$r = \frac{i}{nF}, \qquad \textbf{(19.18)}$$

donde n y F fueron definidas en la Ecuación 19.12. En general, una sobretensión se puede relacionar con una densidad corriente en condiciones estándar, i_0, mediante

$$\eta = \beta \log_{10}(i/i_0), \qquad \textbf{(19.19)}$$

donde β es una constante igual a la pendiente del diagrama de potencial electroquímico. El valor de β es positivo para una semipila anódica y negativo para una semipila catódica. La Figura 19.23 muestra los distintos diagramas de la Ecuación 19.19 que corresponden a la corrosión del cinc en una solución ácida. El potencial de la corrosión, V_c, y la densidad de corriente de la corrosión, i_c, estarán determinados por la intersección de diagramas anódicos y catódicos. Los potenciales en condiciones estándar para las semipilas de cinc y de hidrógeno de la Figura 19.23 corresponden a los datos de la Tabla 19.2.

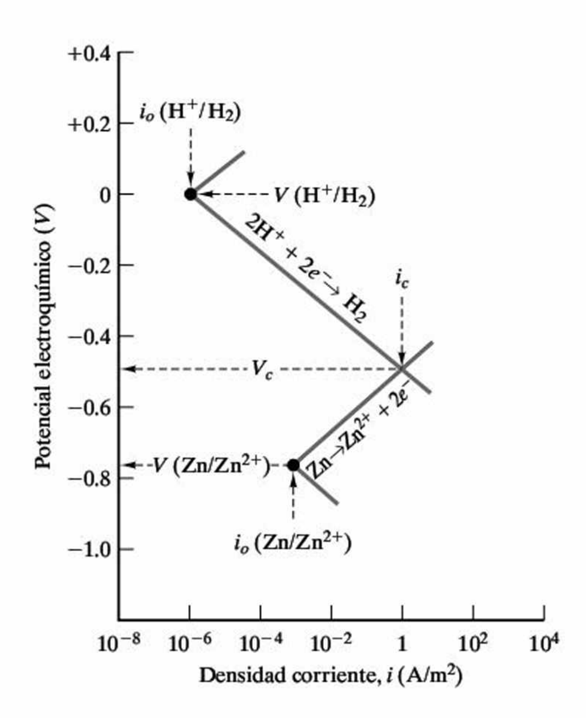


Figura 19.23. Las reacciones anódicas y catódicas de la semipila del cinc en una solución ácida, señalando la intersección, el potencial de la corrosión, V_c, y la densidad de corriente de la corrosión, i_c. (Según M. G. Fontana, *Corrossion Engineering*, 3rd ed., McGraw-Colina, NY, 1986.)

EJEMPLO 19.8

En la corrosión del cinc en una solución ácida, la densidad de corriente en estado estándar para la semipila del cinc es 10^{-3} A/m^2, y la pendiente β de la Ecuación 19.19 es $+0.09$ V. Calcúlese el potencial electroquímico de esta semipila para una densidad de corriente de 1 A/m^2.

SOLUCIÓN

Primero, podemos observar de la Tabla 19.2 que el potencial en condiciones estándar para la semipila del cinc es -0.763 V. La sobretensión en el estado dado se calcula mediante la Ecuación 19.19:

$$\eta = \beta \log_{10}(i/i_0) = (+0.09 \text{ V}) \log_{10}(1/10^{-3}) = (+0.09 \text{ V})(3.0) = 0.27 \text{ V},$$

resultando un potencial electroquímico a 1 A/m^2 de

$$V = -0.763 \text{ V} + 0.27 \text{ V} = -0.493 \text{ V}.$$

PROBLEMA 19.8

Para la corrosión del cinc en una solución ácida, la densidad de corriente en la semipila del hidrógeno es 10^{-6} A/m^2 y la pendiente β en la Ecuación 19.19 es -0.08 V. Calcúlese el potencial electroquímico de esta semipila con una densidad de corriente de 1 A/m^2. (*Véase* el Ejemplo 19.8.)

19.8. DEGRADACIÓN QUÍMICA DE CERÁMICOS Y POLÍMEROS

La alta resistencia eléctrica de los cerámicos y los polímeros evita tener que considerar mecanismos de corrosión. El uso de recubrimientos protectores poliméricos y cerámicos en metales lleva a la visión de estos materiales no metálicos como «inertes». En realidad, cualquier material experimentará reacciones químicas en circunstancias adecuadas. De una forma práctica, los cerámicos y los polímeros son relativamente resistentes a las reacciones ambientales asociadas a los metales comunes. Aunque los mecanismos electroquímicos no son significativos, algunas reacciones químicas directas pueden limitar su utilidad. Un buen ejemplo era la reacción del H_2O con los silicatos, que conducen al fenómeno de la fatiga estática (*véase* la Sección 8.3). Las cerámicas refractarias se seleccionan, en la medida de lo posible, para resistir la reacción química con el metal fundido que contienen en los procesos de colada.

La reticulación de los polímeros durante la vulcanización era un ejemplo similar de reacción química que afecta a las propiedades mecánicas de los polímeros (*véase* la Sección 6.6). La sensibilidad de las propiedades mecánicas del nylon a la humedad ambiental se ilustró en la Figura 6.17. Los polímeros también reaccionan con diversos disolventes orgánicos. Ésta es una consideración importante en aquellos procesos industriales en los que dichos disolventes forman parte del «ambiente» del material.

19.9. DAÑO POR RADIACIÓN

Este capítulo se ha centrado en las reacciones químicas que ocurren entre los materiales y sus entornos. Cada vez más, los materiales están también sometidos a campos de radiación. La generación de energía nuclear, las terapias de radiación y los satélites de comunicaciones son algunas de las aplicaciones en las que los materiales deben soportar ambientes con una fuerte radiación.

La Tabla 19.5 es un resumen de algunas formas comunes de **radiación**. En la radiación electromagnética, la energía de un determinado fotón, E, viene dada por

$$E = h\nu, \qquad \textbf{(16.3)}$$

donde h es la constante de Planck ($= 0.6626 \times 10^{-33}$ J·s) y ν es la frecuencia de vibración, que, a su vez, es igual a

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \qquad \textbf{(16.2)}$$

donde c es la velocidad de la luz ($= 0.2998 \times 10^{9}$ m/s) y λ es la longitud de onda. La Figura 19.24 resume el espectro de longitudes de onda de la radiación electromagnética. Es la radiación con longitudes de onda menores que las de la luz visible la que presenta tendencia a producir daño en los materiales. Como indican las Ecuaciones 16.2 y 16.3, la energía del fotón aumenta al disminuir la longitud de onda.

Tabla 19.5. Tipos comunes de radiación.

Clase	Descripción
Electromagnética[a]	
Ultravioleta	1 nm $< \lambda <$ 400 nm
Rayos X	10^{-3} nm $< \lambda <$ 10 nm
Rayos γ	$\lambda <$ 0.1 nm
Partículas	
Partículas α (rayos α)	He^{2+} (núcleo de helio = dos protones + + dos neutrones)
Partículas β (rayos β)	e^{+} o e^{-} (partícula positiva o negativa con la masa de un único electrón)
Neutrón	${}_0n^1$

[a] *Véase* la Figura 19.24. Evidentemente, los intervalos de longitud de onda de estos fotones de alta energía se solapan. Una distinción básica es el mecanismo de producción de la radiación. La luz ultravioleta se produce por transiciones en el orbital electrónico exterior. Los rayos X se producen generalmente por transiciones de alta energía en el orbital interior; los rayos γ se producen por disminución de la radiactividad (proceso nuclear en vez de electrónico).

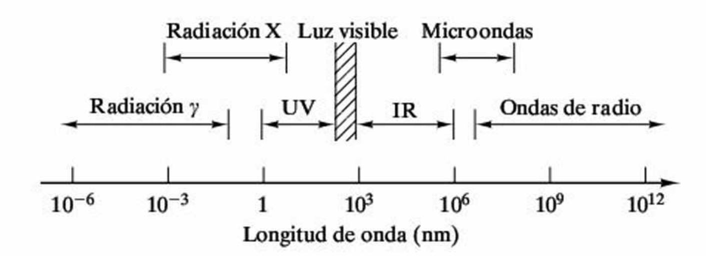


Figura 19.24. Espectro de la radiación electromagnética. (Este gráfico se presentó en la Figura 3.34, en la que se describió la radiación X por primera vez como medio para identificar estructuras cristalinas, y después en la Figura 16.1, al hablar de las propiedades ópticas de los materiales.)

La respuesta de distintos materiales ante un determinado tipo de radiación varía considerablemente. De igual forma, un determinado material puede verse afectado de manera bastante diferente por distintos tipos de radiación. En general, el desplazamiento atómico inducido por la radiación es un proceso ineficiente y requiere para el desplazamiento una energía sustancialmente mayor que la simple energía de unión estudiada en el Capítulo 2. En la Figura 19.25 se ilustra la naturaleza de los desplazamientos atómicos provocados por un único neutrón durante el transcurso de la irradiación de un metal por neutrones. La Figura 19.26 muestra las consecuencias en la microestructura de la irradiación por electrones de un cerámico estructural, el Al_2O_3. El considerable número de bucles de dislocación producidos por la radiación es visible en el microscopio electrónico (*véase* la Sección 4.7). Los polímeros son especialmente susceptibles del daño por radiación ultravioleta (UV). Un único fotón UV tiene energía suficiente para romper un enlace simple C—C en muchos polímeros de cadena lineal. Los enlaces rotos sirven como puntos de reacción para las reacciones de oxidación. Una de las razones de añadir negro de humo como aditivo a los polímeros es proteger el material de la radiación UV.

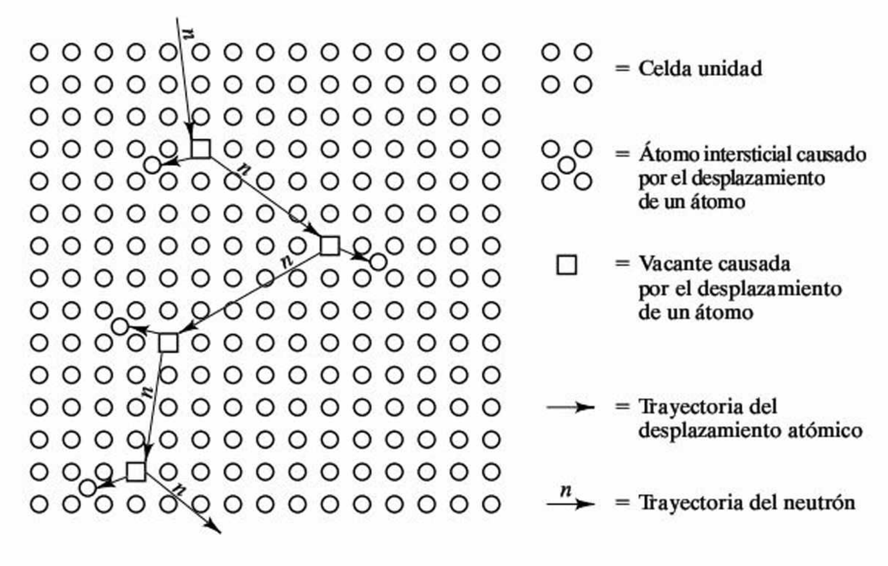


Figura 19.25. Esquema de la secuencia de desplazamientos atómicos en la estructura de un cristal metálico causada por un único neutrón de alta energía. (En la Figura 4.35a se muestra una micrografía electrónica de la microestructura de una aleación de circonio dañada por neutrones.)

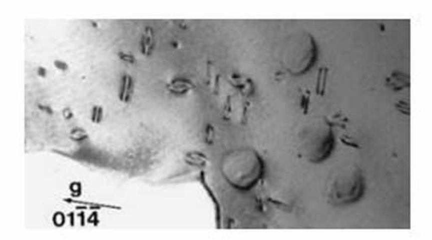


Figura 19.26. Micrografía electrónica de los bucles de dislocación producidos en Al_2O_3 como resultado de la irradiación por un haz de electrones. (Cortesía de D. G. Howitt.)

Aunque el análisis se haya limitado a los materiales estructurales, la radiación puede afectar también al comportamiento de los materiales eléctricos y magnéticos. El daño por radiación en los semiconductores utilizados en los satélites de comunicaciones puede ser una limitación fundamental para sus aplicaciones de diseño.

EJEMPLO 19.9

La radiación electromagnética con energía de fotón mayor de 15 eV puede dañar un semiconductor especial que se pretende usar en un satélite de comunicaciones. ¿Será la luz visible fuente de daño?

SOLUCIÓN

El fotón más energético de la luz visible será el que corresponde al extremo de menor longitud de onda (azul) del espectro visible (400 nm). Combinando las Ecuaciones 16.2 y 16.3, se obtiene

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(0.6626 \times 10^{-33}\ \mathrm{J \cdot s})(0.2998 \times 10^{9}\ \mathrm{m/s})}{400 \times 10^{-9}\ \mathrm{m}} \times \frac{6.242 \times 10^{18}\ \mathrm{eV}}{\mathrm{J}}$$

$$= 3.1\ \mathrm{eV}.$$

Como este valor es menor que 15 eV, la luz visible no será fuente de daño.

PROBLEMA 19.9

En el Ejemplo 19.9 se comprobó que un fotón de luz visible no tiene la energía necesaria para dañar por radiación a un semiconductor. **(a)** ¿Qué longitud de onda de la radiación viene representada por una energía de fotón de 15 eV? **(b)** ¿Qué tipo de radiación electromagnética tiene tales valores de longitud de onda?

19.10. DESGASTE

Como sucede con el daño por radiación, el **desgaste** es generalmente una forma física de degradación del material (en vez de química). Concretamente, el desgaste se puede definir como la eliminación de material de la superficie como resultado de una acción mecánica. La cantidad del desgaste no tiene por qué ser grande para que sea relativamente devastador. (Un automóvil de 1500 kg puede quedar «inservible» como resultado de la pérdida de sólo unos pocos gramos de material en las superficies en contacto deslizante.) Aunque el estudio sistemático del desgaste se ha limitado en gran parte a las dos últimas décadas, algunos aspectos clave de este fenómeno están hoy en día bien caracterizados. Se han identificado cuatro formas principales de desgaste. (1) El **desgaste adhesivo** tiene lugar cuando dos superficies lisas deslizan una sobre otra y se arrancan fragmentos de una superficie y se adhieren a la otra. El calificativo de esta categoría viene de la fuerte unión o fuerzas «adhesivas» entre átomos adyacentes a través de la superficie de contacto íntimo. Un ejemplo típico de desgaste adhesivo se muestra en la Figura 19.27. (2) El **desgaste abrasivo** tiene lugar cuando una superficie dura y rugosa desliza sobre una superficie más blanda. El resultado es una serie de surcos en el material blando y la consecuente formación de partículas de desgaste. (3) El **desgaste por fatiga superficial** ocurre durante deslizamientos o rodaduras repetidos sobre una pista. La formación de grietas superficiales o subsuperficiales lleva a la desintegración de la superficie. (4) El **desgaste corrosivo** tiene lugar por deslizamiento en un ambiente corrosivo y, por supuesto, añade una degradación química a los efectos físicos del desgaste. El deslizamiento puede romper las capas pasivantes y, de ese modo, mantener una alta velocidad de corrosión.

Además de las cuatro clases principales de desgaste, algunos mecanismos afines pueden aparecer en ciertas aplicaciones de diseño. La **erosión** por un chorro de partículas afiladas es análoga al desgaste abrasivo. La **cavitación** supone el daño causado en una superficie por el colapso de una burbuja de un líquido adyacente. El daño en la superficie es el resultado del choque mecánico asociado al colapso repentino de la burbuja.

Además de la descripción cualitativa del desgaste dada anteriormente, se ha hecho algún progreso en la descripción cuantitativa. Para la forma más común del desgaste, el desgaste adhesivo,

$$V = \frac{kPx}{3H}, \qquad \textbf{(19.20)}$$

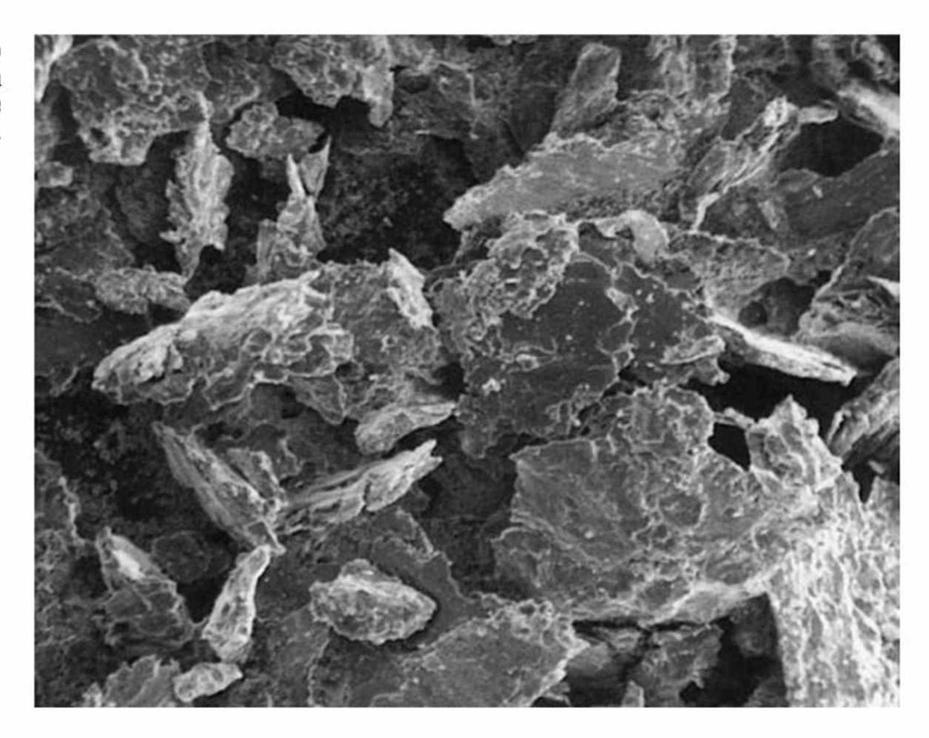


Figura 19.27. El deslizamiento de un disco de cobre sobre una clavija de acero 1020 produce partículas de desgaste irregulares. (Cortesía de I. F. Stowers.)

donde V es el volumen de material desgastado por una carga P deslizando una distancia x, siendo H la dureza de la superficie que se está desgastando. El término k se conoce como **coeficiente de desgaste** y representa la probabilidad de que se forme un fragmento adhesivo. Al igual que el coeficiente de fricción, el coeficiente de desgaste es una constante adimensional. La Tabla 19.6 da los valores de k para una amplia gama de combinaciones deslizantes. (Nótese que k raramente es mayor que 0.1.)

Tabla 19.6. Valores del coeficiente de desgaste (k) para varias combinaciones deslizantes.

Combinación	$k(\times 10^3)$
Cinc sobre cinc	160
Acero de bajo contenido en carbono sobre acero de bajo contenido en carbono	45
Cobre sobre cobre	32
Acero inoxidable sobre acero inoxidable	21
Cobre sobre acero de bajo contenido en carbono	1.5
Acero de bajo contenido en carbono sobre cobre	0.5
Fenolformaldehído sobre fenolformaldehído	0.02

Fuente: Según E. Rabinowicz, *Friction and Wear of Materials*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965.

En la Sección 19.1 se vio el daño potencial que puede producir la reacción química de un metal con los gases del ambiente, como el hidrógeno. Después se vio una mayor variedad de daños ambientales por corrosión acuosa. En esta sección se ha visto que el desgaste mecánico, solo o combinado con corrosión acuosa es otra forma de degradación por el ambiente. La Figura 19.28 ilustra esta variedad de degradación del metal por el ambiente, que incluye la **corrosión bajo tensiones** y la **fatiga por corrosión,** ya citadas en el Capítulo 8.

Los materiales estructurales no metálicos se seleccionan frecuentemente por su superior resistencia al desgaste. Los cerámicos de alta dureza generalmente proporcionan una resistencia al desgaste excelente. El óxido de aluminio, las circonas parcialmente estabilizadas y el carburo de wolframio (como recubrimiento) son ejemplos comunes. Los polímeros y los materiales compuestos de matriz polimérica están reemplazando cada vez más a los metales en cojinetes, levas, engranajes y otros componentes deslizantes. El politetrafluoroetileno o teflón (PTFE) es un ejemplo de un polímero autolubricante que se usa ampliamente por su resistencia al desgaste. El refuerzo de fibra del PTFE mejora otras propiedades mecánicas sin sacrificar su comportamiento ante el desgaste.

EJEMPLO 19.10

Estímese el tamaño de las partículas fragmentadas producidas por el desgaste adhesivo de dos superficies de acero 1040 bajo una carga de 50 kg con una distancia de deslizamiento de 5 mm. (Supóngase que la partícula es una semiesfera de diámetro *d*.)

SOLUCIÓN

En la Tabla 19.6 se encuentra el valor de $k = 45 \times 10^{-3}$ para el deslizamiento de acero con bajo contenido en carbono sobre acero con bajo contenido en carbono. En la Tabla 6.11 se ve que la dureza del acero 1040 es 235 (en unidades de kg/mm^2, como se hace notar en el Ejemplo 6.9).

Utilizando la Ecuación 19.20, se obtiene

$$V = \frac{kPx}{3H} = \frac{(45 \times 10^{-3})(50\text{ kg})(5\text{ mm})}{3(235\text{ kg/mm}^2)} = 0.0160\text{ mm}^3.$$

Como el volumen de una semiesfera es $(1/12)\pi d^3$,

$$(1/12)\pi d^3 = 0.0160\text{ mm}^3,$$

o bien

$$d = \sqrt[3]{\frac{12(0.0160\text{ mm}^3)}{\pi}} = 0.394\text{ mm} = 394\ \mu\text{m}.$$

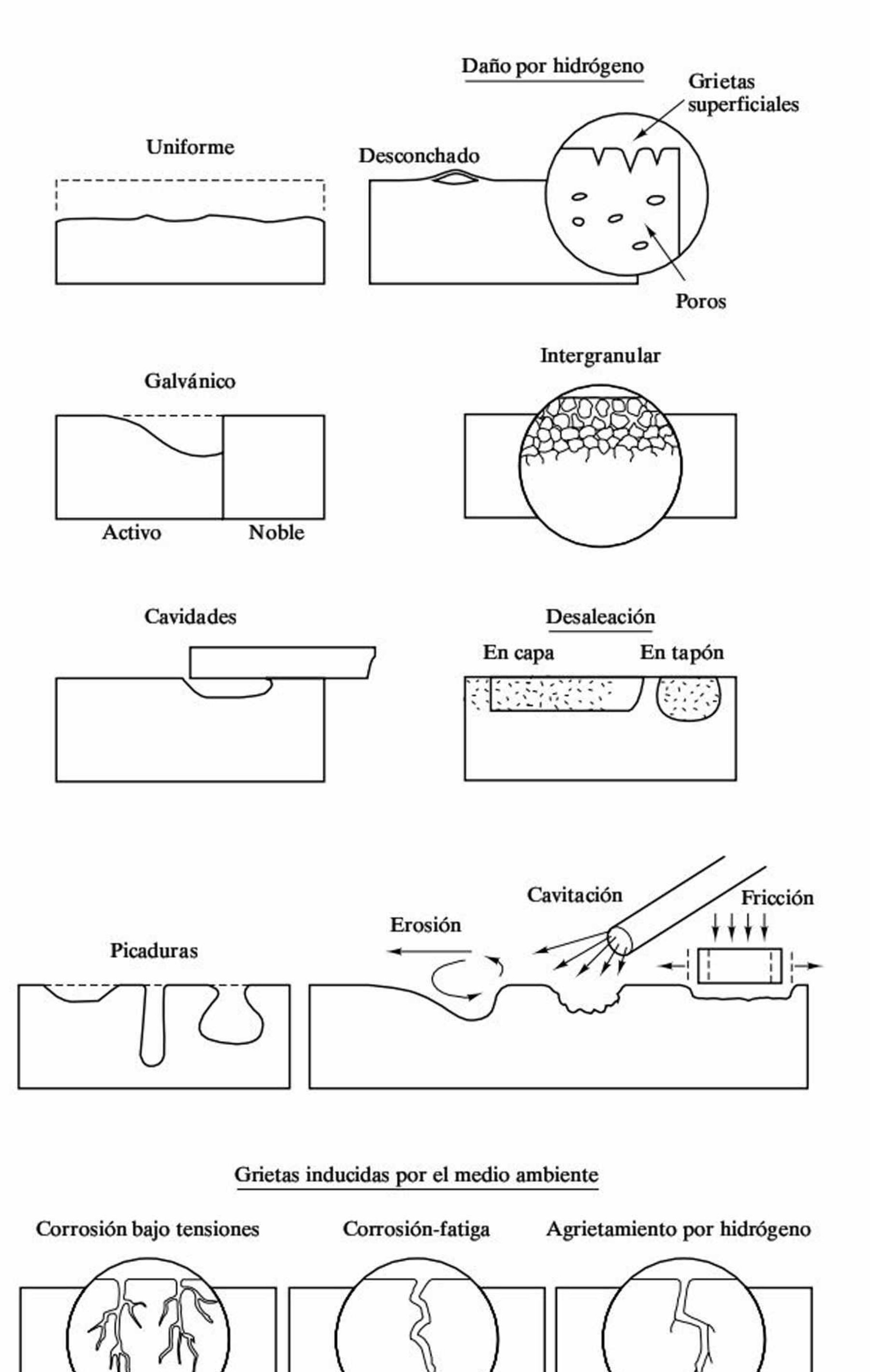


Figura 19.28. Resumen esquemático de varias formas de degradación ambiental de los metales. (De D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Macmillan Publishing Company, NY, 1992.)

PROBLEMA 19.10

En el Ejemplo 19.10 se ha calculado el diámetro de una partícula de desgaste para el caso de dos superficies de acero que deslizan la una sobre la otra. De manera similar, calcúlese el diámetro de una partícula de desgaste para la misma combinación deslizante en las mismas condiciones, pero con el acero 1040 tratado térmicamente hasta alcanzar una dureza Brinell (BHN) de 200.

19.11. ANÁLISIS SUPERFICIAL

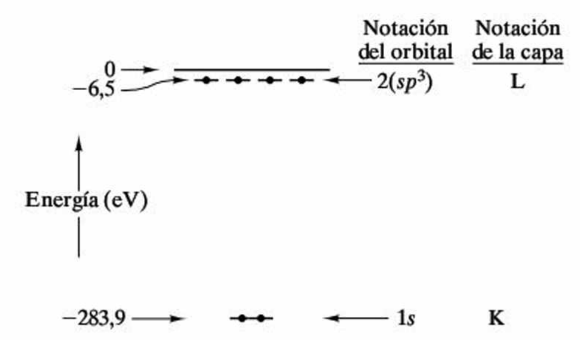


Figura 19.29. El diagrama de niveles de energía de un átomo de carbono (presentado en la Figura 2.3) designa a la capa electrónica de menor energía (la más interior) como K y a la siguiente capa de menor energía como L.

La mayor parte de la degradación ambiental relacionada con este capítulo se produce en las superficies libres o interfases, tales como los bordes de grano. La caracterización de esta degradación requiere frecuentemente un análisis químico de la superficie. En la Figura 4.39 se muestra un ejemplo de análisis químico microestructural realizado con un microscopio electrónico de barrido (MEB). Para entender el fundamento de este tipo de análisis químico se necesita volver a la descripción de los niveles de energía electrónica del Capítulo 2. La Figura 19.29 reproduce el diagrama de niveles de energía para un átomo de carbono, como el mostrado en la Figura 2.3, junto a un sistema de clasificación alternativo, a saber, K para la capa orbital más interior, L para la siguiente capa, y así sucesivamente. En el caso del carbono, con sólo seis electrones, se trabaja sólo con las capas K y L. En elementos de mayor masa atómica, los electrones pueden ocupar también las capas M, N y sucesivas. La Figura 19.30 resume el mecanismo doble por el que puede ser identificado químicamente un átomo de carbono de la región superficial de una muestra de MEB. Un electrón del haz que se usa para obtener la imagen topográfica tiene suficiente energía para hacer saltar un electrón de la capa K (Figura 19.30a). El estado resultante del átomo es inestable y provoca la transición de un electrón desde la capa L a la capa K. Para la conservación de la energía, la pérdida de energía asociada a la transición de L a K se compensa con la emisión de un fotón de rayos X característico, de energía $|E_K - E_L|$. El fotón se denomina K_α porque se emite como consecuencia de la ocupación de una vacante en la capa eletrónica K por un electrón del orbital electrónico más cercano. En elementos de mayor masa atómica es posible tener un fotón K_β, cuando se produce una transición electrónica desde la capa M a la K, que llena la capa K, y por lo tanto lleva a la emisión de un fotón de energía $|E_K - E_M|$. (Como asunto de interés práctico, la probabilidad de la transición de un electrón de la capa L a la K es mayor que la probabilidad de la transición de un electrón de la capa M a la K, y la producción de fotones K_α es típicamente 10 veces mayor que la de fotones K_β en esos elementos más pesados.) Cuando se utiliza combinado con un

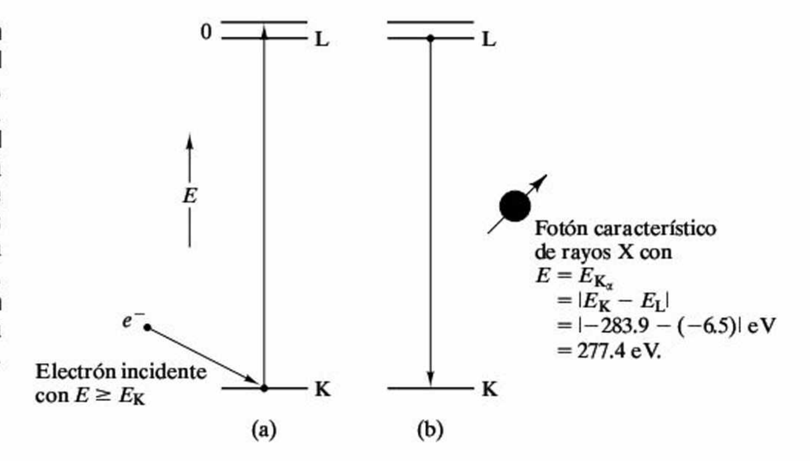


Figura 19.30. El mecanismo de producción de un fotón de rayos X característico, para el análisis químico de un átomo de carbono, se puede representar en dos pasos. (a) Un electrón con una energía mayor o igual que la energía de atracción de un electrón de la capa K (283.9 eV) puede hacer saltar ese electrón del átomo. (b) El estado resultante es inestable y se puede eliminar mediante la transición de un electrón de la capa L a la K. La reducción de energía electrónica produce un fotón K_α con una energía específica característica del átomo de carbono.

SEM, esta técnica de análisis químico se llama **espectroscopia de energía dispersada mediante rayos X** (EDX). La técnica para identificar químicamente los elementos usando los fotones de rayos X característicos, producidos bombardeando la muestra con electrones, se basa en una tecnología anterior conocida como **fluorescencia de rayos X** (XRF). En ese caso, el mecanismo es idéntico al que aparece en la Figura 19.30, excepto que la expulsión inicial de un electrón de la capa K está causada por un fotón de rayos X con una energía mayor que la energía de atracción de los electrones de la capa K. Una desventaja de la técnica de fluorescencia de rayos X es que el haz de rayos X incidente no se puede enfocar en un punto de tamaño microscópico como se puede hacer con un haz de electrones.

Aunque el análisis por MEB, del que se ha dado sólo una idea general, proporciona un mapa de la distribución microestructural de los elementos en la superficie de una muestra (por ejemplo, la Figura 4.39), se debe tener cuidado al definir el término *superficie*. Por ejemplo, un haz de electrones en una MEB típica (con una energía típica del haz de 25 keV) puede penetrar hasta una profundidad de alrededor de una micra en la superficie de la muestra. Como resultado, los fotones característicos que se analizan para obtener la información química han escapado desde una profundidad de una micra, distancia correspondiente a unos cuantos miles de capas atómicas. Desafortunadamente, muchas de las reacciones ambientales descritas en este capítulo suceden a una profundidad de unas pocas capas atómicas. El análisis químico por MEB es insensible en estos casos. Un análisis de la superficie real del orden de unas pocas capas atómicas se puede hacer con un mecanismo algo diferente, como se ilustra en la Figura 19.31. En este caso, el fotón de rayos X característico que aparece en la Figura 19.30 no escapa de las proximidades del núcleo atómico sino que, en vez de eso, se hace saltar uno de los electrones de la capa L. El resultado es un **electrón Auger**[6] con una energía cinética caracte-

[6] Pierre Victor Auger (1899-1993), físico francés, identificó la transición electrónica de la Figura 19.31 en los años 20 durante una aplicación temprana del método de la cámara de niebla de la física experimental de partículas. Fueron necesarios 40 años aproximadamente antes de que estuvieran disponibles la instrumentación de alto vacío y los sistemas de análisis rápido de datos que permitieron que este principio fuera la base de un análisis químico rutinario.

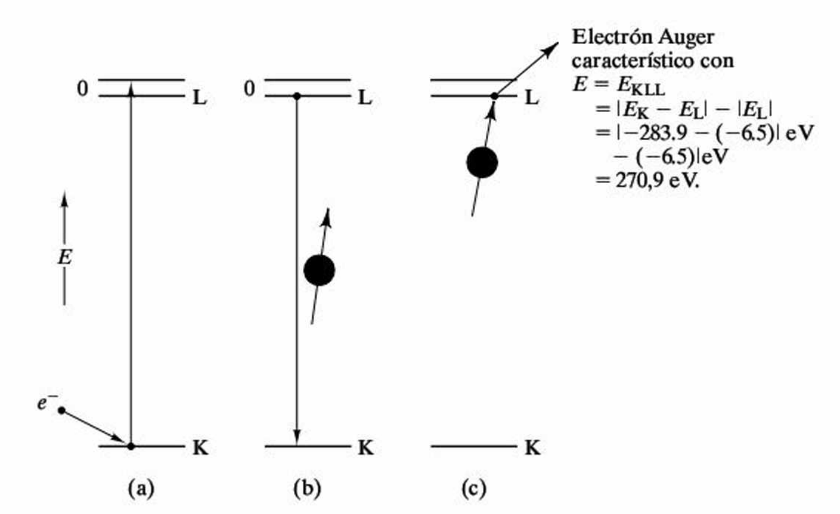
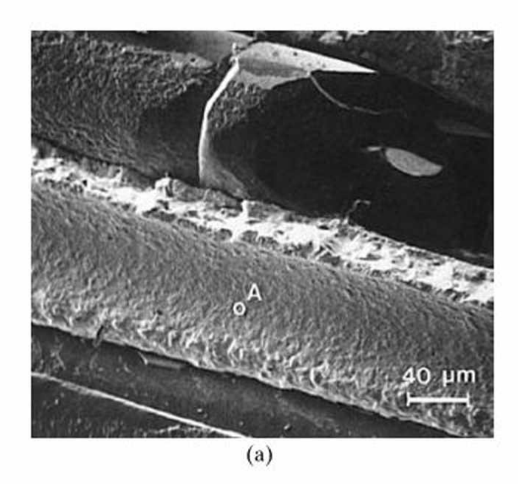


Figura 19.31. El mecanismo de producción de un electrón característico, para el análisis químico de un átomo de carbono en las primeras capas atómicas de la superficie de una muestra, se puede representar en tres pasos. Los pasos (a) y (b) son esencialmente idénticos a los de la Figura 19.23. En el paso (c), el fotón característico K_α hace saltar un electrón de la capa L. La energía cinética resultante de este electrón Auger tiene un valor específico característico del átomo de carbono.

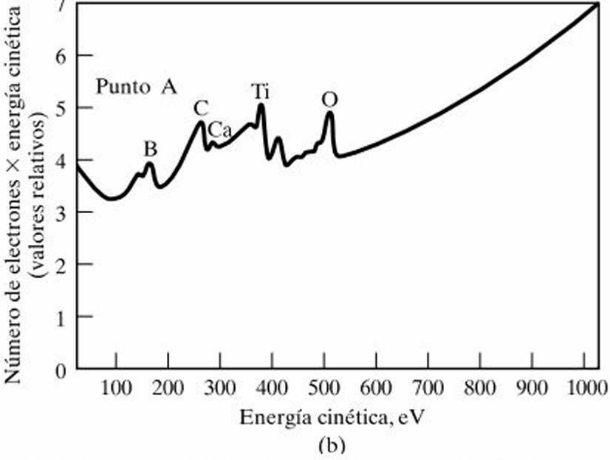
rística del elemento químico (carbono en el dibujo). Como se muestra en la Figura 19.31, la notación correspondiente al electrón Auger es KLL. La clave del uso de este mecanismo para un análisis de la superficie real es que el electrón Auger tiene una profundidad de escape desde la superficie sustancialmente menor que la del fotón de rayos X característico. La profundidad de escape, o profundidad de la superficie de la muestra analizada, va desde 0.5 a 5.0 nm, es decir, desde 1 a 10 capas atómicas. En la Figura 19.32 se muestra un equipo comercial típico para llevar a cabo una espectroscopia de electrones Auger. Las Figuras 19.33 y 19.34 muestran un análisis microestructural típico. En la Figura 19.33 se muestra una imagen topográfica de MEB junto a un espectro Auger de un punto específico de la imagen. En la Figura 19.34 se muestran los mapas de elementos correspondientes a la composición química superficial.



Figura 19.32. Microsonda comercial para la espectroscopia de barrido de electrones Auger. (Cortesía de Perkin-Elmer, Physical Electronics Division.)



(a)



(b)

Figura 19.33. (a) Imagen de barrido electrónico de la fractura de la superficie de un material compuesto de fibras de carburo de boro en una matriz de titanio. (b) Espectro de electrones Auger medido en el punto A de la imagen de la parte (a). Nótese que la magnitud de la energía cinética del electrón Auger para el carbono coincide con la calculada en la Figura 19.31. Nótese también la presencia de impurezas de Ca y O en la interfase de la fractura. (Cortesía de Perkin-Elmer, Physical Electronics Division.)

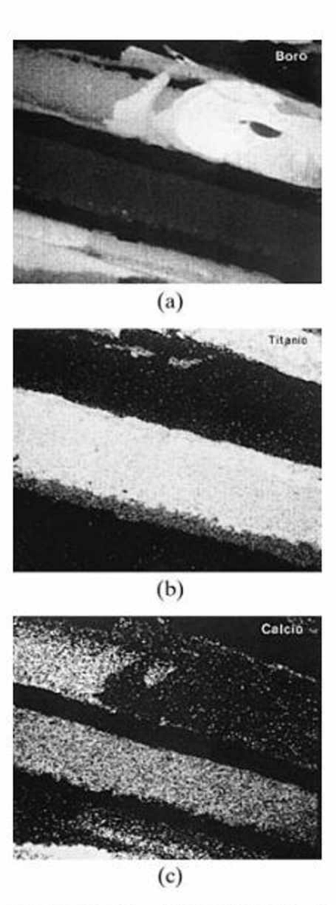


Figura 19.34. Mapas de (a) boro, (b) titanio y (c) calcio de la superficie de fractura que se muestra en la Figura 19.33a a los mismos aumentos. Estas imágenes mediante electrones Auger pueden ser poderosos indicadores de la concentración de impurezas [como el calcio de (c)] limitada a unas cuantas capas atómicas de la interfase entre la matriz y la fase de refuerzo del material compuesto. Esta segregación en la interfase puede jugar un papel muy importante en las propiedades del material, como la tenacidad de fractura. (Cortesía de Perkin-Elmer, Physical Electronics Division.)

Se han desarrollado numerosas técnicas en las dos últimas décadas que comparten con la espectroscopia de electrones Auger la capacidad de analizar la composición química de la superficie real. La que tiene una mayor relación es la **es-**

pectroscopía de fotoelectrones (XPS, *x-ray photoelectron spectroscopy*), también conocida como **espectroscopia electrónica para análisis químico** (ESCA, *electron spectroscopy for chemical analysis*), en la que los electrones característicos se generan con un fotón de rayos X incidente, en vez de un electrón. La Figura 19.35 y la Tabla 19.7 resumen las diferentes técnicas empleadas con el análisis químico de superficie.

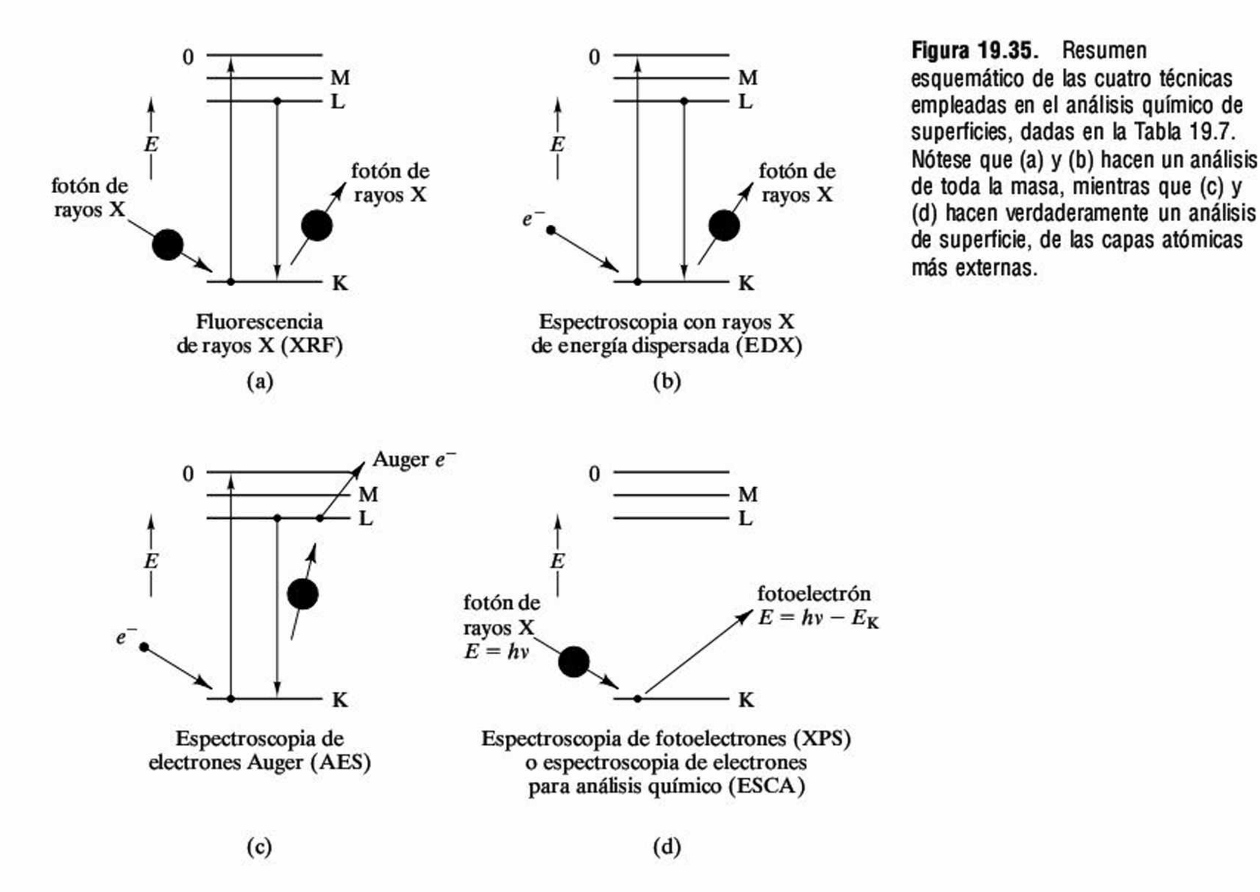


Figura 19.35. Resumen esquemático de las cuatro técnicas empleadas en el análisis químico de superficies, dadas en la Tabla 19.7. Nótese que (a) y (b) hacen un análisis de toda la masa, mientras que (c) y (d) hacen verdaderamente un análisis de superficie, de las capas atómicas más externas.

Tabla 19.7. Técnicas para el análisis químico de superficies[a].

Técnica	Entrada	Salida	Profundidad del análisis	Diámetro de la zona analizada
Fluorescencia de rayos X	Fotón de rayos X	Fotón de rayos X	100 μm	1 mm
Espectroscopia con rayos X de energía dispersada	Electrón	Fotón de rayos X	1 μm	1 μm
Espectroscopia de electrones Auger	Electrón	Electrón	0.5-5 nm	50 nm
Espectroscopia de fotoelectrones, o espectroscopia de electrones para análisis químico	Fotón de rayos X	Electrón	0.5-5 nm	1 mm

[a] *Véase* la Figura 19.35.

EJEMPLO 19.11

Los niveles de energía electrónica de un átomo de hierro son $E_K = -7112$ eV, $E_L = -708$ eV y $E_M = -53$ eV. Calcúlense las energías **(a)** del fotón K_α y **(b)** del fotón K_β, usadas en el análisis químico por MEB del hierro. Calcúlese también **(c)** la energía del electrón Auger KLL para el hierro.

Solución

(a) Como se muestra en la Figura 19.30,

$$E_{K\alpha} = |E_K - E_L| = |-7112 \text{ eV} - (-708 \text{ eV})| = 6404 \text{ eV}.$$

(b) De igual forma,

$$E_{K\beta} = |E_K - E_M| = |-7112 \text{ eV} - (-53 \text{ eV})| = 7059 \text{ eV}.$$

(c) Como se ilustra en la Figura 19.31,

$$E_{KLL} = |E_K - E_L| - |E_L| = |-7112 \text{ eV} - (-708 \text{ eV})| - |-708 \text{ eV}|$$
$$= 5696 \text{ eV}.$$

PROBLEMA 19.11

En el Ejemplo 19.11 se han calculado las energías del fotón y del electrón característicos. Usando los datos dados, calcúlense **(a)** la energía del fotón característico L_α y **(b)** la energía del electrón Auger LMM.

RESUMEN

Un amplio abanico de reacciones ambientales limitan la utilidad de los materiales de ingeniería considerados en este libro. La oxidación es la reacción química directa de un metal con el oxígeno atmosférico. Hay cuatro mecanismos de oxidación asociados a diferentes modos de difusión a través de la capa de óxido. Los dos casos extremos son (1) la ley de crecimiento lineal para un óxido no protector y (2) la ley de crecimiento parabólico para un óxido protector. La tendencia de un recubrimiento a ser protector se puede predecir mediante la relación de Pilling-Bedworth, R. Valores de R entre 1 y 2 están asociados a un recubrimiento bajo esfuerzos de compresión moderados y, en consecuencia, puede ser protector. Los del aluminio anodizado y el acero inoxidable son ejemplos familiares de recubrimientos protectores. Los recubrimientos no protectores son susceptibles de pandeo y descamación, proceso conocido como exfoliación. Otros gases atmosféricos, como el nitrógeno, el azufre y el hidrógeno, pueden llevar a cabo un ataque químico directo a los metales.

La corrosión es la disolución de un metal en un ambiente acuoso. Una pila electroquímica es un modelo simple de esa corrosión acuosa. En una pila de concentración de iones, el metal en el medio de baja concentración es anódico y se

corroe. El metal en el medio de alta concentración es catódico y experimenta electrodeposición. Una pila galvánica involucra a dos metales diferentes con tendencias distintas frente a la ionización. El metal más activo, o ionizable, es anódico y sufre corrosión. El metal más noble es catódico y sufre electrodeposición. La serie de fuerzas electromotrices es una lista de potenciales de semipilas que muestra las tendencias relativas a la corrosión. La serie galvánica es una lista más cualitativa para las aleaciones comerciales en un determinado medio corrosivo, como el agua de mar. La reducción gaseosa puede servir como reacción catódica, eliminando la necesidad de que a la corrosión la acompañe una electrodeposición. La pila de concentración de oxígeno es uno de tales procesos, y la herrumbre de las aleaciones de hierro es un ejemplo común. En una pila con tensión mecánica, un metal bajo tensión es anódico en comparación con el mismo metal recocido. A escala microestructural, los límites de grano son anódicos en relación a los granos adyacentes. La corrosión metálica se puede prevenir mediante la selección de los materiales, la selección del diseño, los recubrimientos protectores de varias clases, la protección galvánica (usando ánodos de sacrificio o corrientes impresas) y los inhibidores químicos.

Aunque los no metales son relativamente inertes en comparación con los metales sensibles a corrosión, un ataque químico directo puede afectar a sus aplicaciones de diseño. Como ejemplos se pueden citar el ataque de la humedad a los silicatos y la vulcanización de los cauchos. Todos los materiales pueden ser dañados de forma selectiva por ciertas formas de radiación. El daño por neutrones en los metales, el daño por electrones en los cerámicos y la degradación por UV de los polímeros son ejemplos de ello. El desgaste es la eliminación de material superficial como resultado de una acción mecánica, como un deslizamiento continuo o cíclico.

Muchas de las reacciones ambientales de este capítulo están asociadas a la superficie del material. La espectroscopia de electrones Auger se ha convertido en una poderosa herramienta de análisis químico de las primeras capas atómicas en una superficie libre o en una interfase. El electrón Auger posee una energía cinética característica del elemento que se analiza.

TÉRMINOS CLAVE

acero galvanizado
agrietamiento por corrosión bajo tensión
aluminio anodizado
análisis de fallos
ánodo
ánodo de sacrificio
cátodo
cavitación
coeficiente de desgaste
corrientes impresas
corrosión
corrosión acuosa
corrosión galvánica
desgaste
desgaste abrasivo
desgaste adhesivo
desgaste corrosivo
desgaste por fatiga superficial
electrodeposición
electrón Auger
ensayo de corrientes inducidas
ensayo de emisión acústica
ensayo de líquidos penetrantes
ensayo de partículas magnéticas
ensayo por ultrasonidos
ensayos no destructivos
erosión
esmalte de porcelana
exfoliación
fallo complejo
fallo por corrosión bajo fatiga
fallo por desgaste
fallo por erosión líquida
fallo por fatiga
fallo por fluencia y fallo estático
fragilización por hidrógeno
fragilización por metal líquido

herrumbre
inhibidor
ley de crecimiento lineal
ley de crecimiento parabólico
oxidación
pila con tensión mecánica
pila de concentración
pila de concentración iónica
pila de concentración de oxígeno
pila electroquímica
pila galvánica
prevención de fallo
protección galvánica
radiación
radiografía de rayos X
reacción anódica
reacción catódica
reacción de semipila
recubrimiento protector
reducción gaseosa
relación de Pilling-Bedworth
rotura dúctil
rotura frágil
selección de diseño
selección de materiales
semipila
serie de fuerzas electromotrices
serie galvánica
tensión mecánica

REFERENCIAS

ASM Handbook, Vol. 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection; ASM International, Materials Park, OH, 2003.

Briggs, D., y **M. P. Seah,** Eds., *Practical Surface Analysis*, 2nd ed., Vol. 2, Chichester: Wiley, NY, 1990-1992.

Jones, D. A., *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd ed., Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, 1996.

Kelly, B. T., *Irradiation Damage to Solids*, Pergamon Press, Inc., Elmsford, N.Y., 1966.

Rabinowicz, E., *Friction and Wear of Materials*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, 1995.

PROBLEMAS

Sección 19.1 • Oxidación: ataque atmosférico directo

19.1. Los siguientes datos se recogieron durante la oxidación de una pequeña barra de una aleación metálica:

Tiempo	Ganancia de peso (mg)
1 minuto	0.40
1 hora	24.0
1 día	576

La ganancia de peso se debe a la formación del óxido. Debido a la disposición del experimento, no es posible inspeccionar visualmente la capa de óxido. Predígase si la capa es (1) porosa y discontinua o (2) densa y tenaz. Explíquese brevemente la respuesta.

19.2. Las densidades de los tres óxidos de hierro son: FeO (5.70 g/cm^3), Fe_3O_4 (5.18 g/cm^3) y Fe_2O_3 (5.24 g/cm^3). Calcúlese la relación de Pilling-Bedworth del hierro para cada tipo de óxido y coméntese su influencia en la formación de un recubrimiento protector.

19.3. Dada la densidad del SiO_2 (cuarzo) = 2.65 Mg/cm^3, calcúlese la relación de Pilling-Bedworth para el silicio y coméntese su influencia en la formación de un recubrimiento protector si el tipo de óxido fuese cuarzo.

19.4. En contraste con la suposición del Problema 19.3, la oxidación del silicio tiende a producir una película de sílice vítrea de densidad = 2.20 Mg/cm^3. La fabricación de semiconductores implica habitualmente dicha película vítrea. Calcúlese la relación de Pilling-Bedworth para este caso y coméntese su influencia en la formación de una película tenaz.

19.5. En relación con la Ecuación 19.4, verifíquese la afirmación de que $c_4 = 2c_3$ y $c_5 = y^2$ en $t = 0$.

19.6. Verifíquese que la relación de Pilling-Bedworth es el cociente entre el volumen de óxido producido y el volumen de metal consumido.

Sección 19.2 • Corrosión acuosa: ataque electroquímico

19.7. En una pila de corrosión de concentración de iones de níquel (que forma Ni^{2+}), se mide una corriente

eléctrica de 5 mA. ¿Cuántos átomos de Ni se oxidan en el ánodo por segundo?

19.8. En la pila de concentración descrita en el Problema 19.7, ¿cuántos átomos de Ni se reducen en el cátodo por segundo?

19.9. En una pila de corrosión de concentración de iones de cromo, que forma un ion trivalente (Cr^{3+}), se mide una corriente eléctrica de 10 mA. ¿Cuántos átomos se oxidan en el ánodo por segundo?

19.10. En la pila de concentración descrita en el Problema 19.9, ¿cuántos átomos de Cr se reducen en el cátodo por segundo?

Sección 19.3 • Corrosión galvánica de dos metales

19.11. **(a)** Calcúlese el potencial de una pila galvánica simple consistente en electrodos de Co y Cr sumergidos en disoluciones 1 molar de sus iones. **(b)** ¿Qué metal sufrirá corrosión en esta pila simple?

19.12. **(a)** Calcúlese el potencial de una pila galvánica simple consistente en electrodos de Al y Mg sumergidos en disoluciones 1 molar de sus iones. **(b)** ¿Qué metal sufrirá corrosión en esta pila simple?

19.13. Identifíquese el ánodo en las siguientes pilas galvánicas, incluyendo una breve explicación de cada respuesta: **(a)** electrodos de cobre y níquel en disoluciones normales de sus propios iones, **(b)** una microestructura de dos fases de una aleación Pb—Sn 50:50, **(c)** una soldadura de plomo-estaño en una aleación de aluminio 2024 en agua de mar, y **(d)** un pasador de latón en una placa de Hastelloy C, también en agua de mar.

19.14. En la Figura 19.9 se ilustra una pila galvánica a escala microestructural. Utilizando el diagrama de fases de Cu—Zn del Capítulo 9, indíquese el intervalo de composición del latón que evitaría este problema.

Sección 19.4 • Corrosión por reducción gaseosa

19.15. Una aleación de cobre-níquel (35%-65% en peso) se corroe en una pila de concentración de oxígeno con agua hirviendo. ¿Qué volumen de oxígeno gaseoso (a 1 atm) se debe consumir en el cátodo para corroer 10 g de la aleación? (Supóngase que sólo se producen iones divalentes.)

19.16. Supóngase que se corroe hierro en un baño ácido, con la reacción en el cátodo dada por la Ecuación 19.11. Calcúlese el volumen en condiciones normales (CN) de H_2 gaseoso que se produce al corroer 100 g de hierro.

19.17. Calcúlese el volumen de O_2 gaseoso consumido (en CN) para producir 100 g de herrumbre [Fe $(OH)_3$], según el mecanismo que se ilustra en la Figura 19.12.

19.18. En el análisis del fallo de una vasija de aluminio se encuentran picaduras de corrosión. La picadura media tiene 0.1 mm de diámetro y la pared de la vasija tiene un grosor de 1 mm. Si la picadura se ha desarrollado durante un período de 1 año, calcúlese **(a)** la corriente de corrosión asociada a cada picadura y **(b)** la densidad de corriente de corrosión (normalizada con el área de la picadura).

19.19. La ecuación de Nernst se aplicó a una pila Zn/H_2 en el Ejemplo 19.6. De manera semejante, calcular el potencial a 25 °C de la pila galvánica Zn/Fe cuando $[Zn^{2+}] = 0.5$ M y $[Fe^{2+}] = 0.1$ M.

19.20. Calcúlese el potencial a 25 °C de la pila galvánica Zn/Fe del problema anterior, cuando $[Zn^{2+}] = 0.1$ M y $[Fe^{2+}] = 0.5$ M.

19.21. Calcular el potencial a 25 °C de la pila galvánica Zn/Fe del Problema 19.19, cuando $[Zn^{2+}] = 1.0$ M y $[Fe^{2+}] = 10^{-3}$ M.

Sección 19.6 • Métodos de prevención de la corrosión

19.23. Un ánodo de sacrificio de cinc proporciona protección contra la corrosión con una corriente de corrosión media de 2 A durante un período de 1 año. ¿Qué masa de cinc se necesita para dar esta protección?

19.24. Un ánodo de sacrificio de magnesio proporciona protección contra la corrosión con una corriente de corrosión media de 1.5 A durante un período de 2 años. ¿Qué masa de magnesio se necesita para dar esta protección?

19.25. La máxima densidad de corriente de corrosión en una plancha de acero galvanizada resulta ser de 5 mA/m^2. ¿Qué grosor de la capa de cinc se necesita para asegurar al menos **(a)** 1 año y **(b)** 5 años de resistencia a la herrumbre?

19.26. Una plancha de acero galvanizado tiene un recubrimiento de cinc de 18 μm de espesor. Se ha observado que la densidad de corriente de corrosión es de 4 mA/m^2.

¿Cuál es la duración de la resistencia a la oxidación correspondiente que proporciona este sistema?

Sección 19.7 • Curvas de polarización

19.27. Para la pila Zn/H_2 del Problema 19.8 y del Ejemplo 19.8, calcular la densidad de corriente de corrosión, i_c.

19.28. Calcular el potencial de corrosión V_c para la pila Zn/H_2 del Problema 19.27.

19.29. En la corrosión del plomo en disolución ácida, supónbase que ya está formado el ion Pb^{+2} y que la densidad de corriente en las semiceldas del plomo y del hidrógeno es 2×10^{-5} A/m^2 y 10^{-4} A/m^2, respectivamente. Igualmente, tómense para la pendiente β en la Ecuación 19.19 los valores $+0.12$ V y -0.10 V para el plomo y el hidrógeno, respectivamente. Calcúlese la densidad de corriente de corrosión.

19.30. Calcúlese el potencial de corrosión para la pila Pb/H_2 del Problema 19.29.

Sección 19.9 • Daño por radiación

19.31. En el Problema 16.11 se calcularon las longitudes de onda ultravioleta necesarias para romper los enlaces de carbono (en los polímeros). Otro tipo de daño por radiación que se encuentra en diversidad de sólidos está asociado a la «producción de pares» electrón-positrón, que puede ocurrir con un umbral de energía de fotón de 1.02 MeV. **(a)** ¿Cuál es la longitud de onda de dicho fotón umbral? **(b)** ¿De qué tipo de radiación electromagnética se trata?

19.32. Calcúlese el espectro completo de energías de fotón asociadas a **(a)** la radiación ultravioleta y **(b)** la radiación X de la Tabla 19.5.

Sección 19.10 • Desgaste

19.33. Calcúlese el diámetro de una partícula de desgaste para cobre deslizando sobre acero 1040. Tómense una carga de 40 kg y una distancia de 10 mm. (Tómese la dureza del acero 1040 dada en la Tabla 6.11.)

19.34. Calcúlese el diámetro de una partícula de desgaste producida por el desgaste adhesivo de dos superficies de acero inoxidable 410 en las condiciones de carga del Problema 19.33. (Utilícese la Tabla 6.11 para los datos de dureza.)

Sección 19.11 • Análisis superficial

19.35. Los niveles de energía electrónica del átomo de cobre son $E_K = -8982$ eV, $E_L = -993$ eV, y $E_M = -75$ eV. Calcúlese **(a)** la energía del fotón K_α, **(b)** la energía del fotón K_β, **(c)** la energía del fotón L_α, **(d)** la energía del electrón Auger KLL, y **(e)** la energía del electrón Auger LMM.

19.36. La energía de los electrones de la capa K del níquel es $E_K = -8333$ eV y las longitudes de onda de los fotones NiK_α y NiK_β son 0.1660 nm y 0.1500 nm, respectivamente. **(a)** Dibújese un diagrama de niveles de energía del átomo de níquel. Calcúlense las energías de los electrones Auger **(b)** KLL y **(c)** LMM del níquel.

• 19.37. Las energías de los fotones característicos se miden generalmente en el llamado modo dispersivo de energía, en el que un detector de estado sólido mide la energía directamente (*véase* el Problema 17.24). Una técnica alternativa es el modo «dispersivo de longitud de onda» en el que se determina la energía del fotón de forma indirecta mediante la medida la longitud de onda de los rayos X por difracción (*véase* la Sección 3.7). **(a)** Calcúlese el ángulo de difracción (2θ) necesario para identificar el fotón FeK_α usando los planos (200) de un monocristal de NaCl. **(b)** Hágase un croquis del sistema experimental para esta medida.

• 19.38. Como se apuntó en una nota al pie de página en la Sección 19.10, una técnica alternativa de análisis superficial es la espectroscopia del fotoelectrón de rayos X (XPS). En este caso, un rayo X «blando» como el AlK_α se usa para hacer saltar un electrón de un orbital interior (de un átomo de la muestra), que da una energía cinética característica. **(a)** Hágase un croquis del mecanismo de la XPS de una forma parecida a las Figuras 19.23 y 19.24. **(b)** Calcúlese la energía del fotoelectrón concreto que podría usarse para identificar un átomo de hierro. (Nótese que los niveles de energía electrónica del aluminio son $E_K = -1560$ eV y $E_L = -72.8$ eV.)

19.39. Para valorar la tendencia sistemática de las energías características de los fotones usados para el análisis químico (por XRF y EDX), dibújense las energías siguientes frente a su número atómico para los siguientes elementos, que cubren una amplia gama de la tabla periódica:

Elemento	EK_{α} (keV)
C	0.28
Al	1.49
Ti	4.51
Ge	9.88
Ag	22.11
Ba	32.07
Gd	42.77
W	58.87
Pb	74.25
U	97.18

19.40. Para valorar la tendencia sistemática de las energías características de los electrones Auger usados para el análisis químico de superficies (por AES), dibújense las energías KLL siguientes frente a su número atómico para los siguientes elementos de la tabla periódica:

Elemento	KLL (eV)
C	270.9
Al	1417
Ti	4056
Ge	8663
Ag	18 758
Ba	26 822
Gd	35 526
W	48 668
Pb	61 207
U	80 013

19.41. Para valorar la tendencia sistemática de las energías características de los fotoelectrones usados para el análisis químico de superficies (por XPS), dibújense las energías K siguientes frente a su número atómico para los siguientes elementos de la tabla periódica:

Elemento	EK (keV)
C	0.284
Al	1.56
Ti	4.97
Ge	11.11
Ag	25.52
Ba	37.46
Gd	50.24
W	69.52
Pb	88.02
U	115.6

19.42. Las tendencias identificadas en los Problemas 19.39 a 19.41 se asemejan. Para ilustrar este concepto, trácense las energías de K_{α} del Problema 19.39 y las energías de K del Problema 19.41 (en el eje vertical) contra las energías de KLL del Problema 19.40 (en el eje horizontal).



Selección de materiales

20.1. Propiedades de los materiales: parámetros de diseño en ingeniería

20.2. Selección de materiales estructurales: estudio de casos

Materiales para mástiles de windsurf

Sustitución de un metal por un polímero

Sustitución de un metal por un material compuesto

Estructura de panal de abeja

Materiales para la sustitución de una articulación de cadera

20.3. Selección de materiales electrónicos y magnéticos: estudio de casos

Metal amorfo para la distribución de energía eléctrica

Sustitución de un polímero termoestable por un termoplástico

Soldadura de aleación metálica para la tecnología «flip-chip»

Diodos luminosos

Polímeros como conductores eléctricos

20.4. Materiales y medio ambiente

Aspectos medioambientales del diseño

Reciclado

En un diseño de ingeniería determinado, la tarea de elegir el material apropiado puede parecer abrumadora. El número de materiales comercialmente disponibles para el ingeniero de diseño es finito pero, de todas formas, muy grande. El trabajo de revisar las opciones para lograr una selección óptima requiere una aproximación sistemática basada en el conocimiento de la naturaleza de la ciencia y la ingeniería de los materiales. Este conocimiento ha sido el principal objetivo de los diecinueve capítulos anteriores.

Un paso gigantesco en el establecimiento de un procedimiento sistemático para la selección de materiales es el uso de las cinco categorías de materiales. En este capítulo se analizan varios ejemplos de selección de materiales relacionados tanto con la competencia entre las cinco categorías como dentro una única categoría. Estos ejemplos son ilustrativos y de alguna forma ideales. A este nivel introductorio, no es posible detenerse en todos los detalles de los procedimientos que se requieren para producir especificaciones de materiales, para un determinado producto, en una industria dada. Aunque estos detalles prácticos están fuera del alcance de este libro, se puede, sin embargo, esbozar la filosofía general de la selección de materiales.

Primero, hay que darse cuenta de que todas las propiedades de los materiales estudiadas en los capítulos previos se pueden traducir en los parámetros de diseño que usan los ingenieros para especificar cuantitativamente los requisitos del material para ese diseño. Segundo, se debe recordar, que el procesado del material puede tener un gran efecto en sus parámetros de diseño. Los ejemplos de selección dentro de cada categoría de materiales estructurales incluyen un análisis de la competencia entre los cuatro tipos diferentes. Se tratará la selección de materiales electrónicos, ópticos y magnéticos. Finalmente, se mencionan los efectos de los materiales sobre el ambiente incluyendo a los materiales semiconductores.

20.1. PROPIEDADES DE LOS MATERIALES: PARÁMETROS DE DISEÑO EN INGENIERÍA

En los fundamentos de la Parte I de este libro y en las categorías de materiales de las Partes II y III, se han definido decenas de propiedades básicas de los materiales de ingeniería. Para la *ciencia* de los materiales, la naturaleza de estas propiedades es un fin en sí misma. Constituyen la base del conocimiento del estado sólido. Para la *ingeniería* de los materiales, las propiedades asumen un nuevo papel. Son los **parámetros de diseño**, que constituyen la base de la selección de un determinado material para una aplicación dada. La Figura 20.1 muestra un ejemplo gráfico de este punto de vista ingenieril, en el cual algunas de las propiedades mecánicas básicas definidas en el Capítulo 6 aparecen como parámetros en un manual de ingeniería. Una visión más amplia del papel de las propiedades de los materiales como nexo de unión entre ciencia e ingeniería se da en la Figura 20.2. Igualmente, la Figura 20.3 muestra la relación entre los materiales (sus propiedades) y el procesado de los mismos, y sobre la adecuada utilización de los materiales durante el diseño de ingeniería.

Especificaciones
Número UNS. A92036

Composición química
Límites de composición: 0.50 máx. Si; 0.50 máx. Fe; 2.2 máx. Cu; 0.10 a 0.40 Mn; 0.30 a 0.6 Mg; 0.10 máx. Cr; 0.25 máx. Zn; 0.15 máx. Ti; 0.05 máx. de otros (cada uno); 0.15 máx. de otros (total); resto Al

Aplicaciones
Usos típicos. Láminas para paneles de carrocerías de automóviles

Propiedades mecánicas

Propiedades de tracción. Típicas, para lámina plana de 0.64 a 3.18 mm, revenido T4: resistencia a tracción, 340 MPa; límite elástico, 195 MPa; alargamiento, 24% en 50 mm. Mínimas, para lámina plana de 0.64 a 3.18 mm, revenido T4: resistencia a tracción, 290 MPa; límite elástico, 200 MPa; alargamiento, 20% en 50 mm.

Dureza. Típica, revenido T4: 80 HR15T exponente de endurecimiento por deformación, 0.23

Módulo elástico. Tracción, 70,3 GPa; compresión, 71.7 GPa

Resistencia a fatiga. Típica, revenido T4: 124 MPa a los 10^7 ciclos para la lámina plana ensayada en flexión inversa

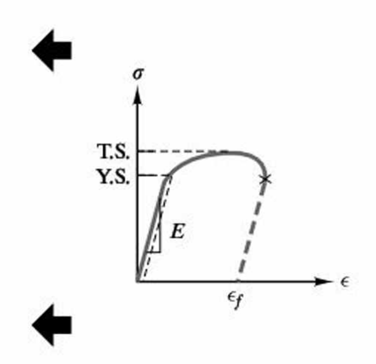


Figura 20.1. Las propiedades mecánicas básicas obtenidas del ensayo de tracción presentado en el Capítulo 7 conducen a una lista de parámetros de diseño en ingeniería para una determinada aleación. (Se reproducen los parámetros de una lista en el *ASM Handbook*, Vol. 2, ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.)

Estructura				Comportamiento en servicio
Enlace atómico Estructura cristalina Estructura de los defectos Microestructura Macroestructura	Ciencia de materiales →	Propiedades del material	Ingeniería de materiales →	Esfuerzos (o tensiones) Corrosión Temperatura Radiación Vibración

Figura 20.2. Esquema de la importancia de las propiedades en la selección de materiales. Las propiedades son la unión entre los fundamentos de la ciencia de materiales y los retos de las aplicaciones de ingeniería. (De G. E. Dieter, *ASM Handbook*, Vol. 20, *Materials Selection and Design*, ASM International, Materials Park, OH, 1997, p. 245.)

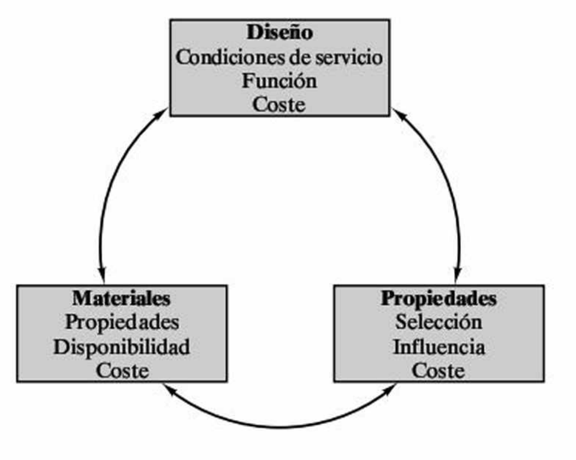


Figura 20.3. Esquema de la relación entre los materiales, su procesado y el diseño en ingeniería. (De G. E. Dieter, *ASM Handbook*, Vol. 20, *Materials Selection and Design*, ASM International Materials Park, OH, 1997, p. 245.)

Un formato que puede ser conveniente para facilitar la selección de materiales es disponer los datos en tablas, ordenados según valores crecientes de la propiedad. Por ejemplo, la Tabla 20.1 muestra la resistencia a tracción de varios aceros de herramientas, ordenados según resistencia creciente. De igual manera, la Tabla 20.2 presenta la ductilidad, como tanto por ciento de alargamiento, para la misma serie de aceros de herramientas ordenados según ductilidad creciente.

Una visión global del comportamiento relativo de las diversas clases de materiales de ingeniería ha sido dada por Ashby[1], mediante mapas como el de la Figura 20.4, donde se representa una pareja de propiedades. En la Figura 20.4, el mó-

Tabla 20.1. Selección de la resistencia a tracción de aceros de herramientas.

Tipo	Tratamiento	Resistencia a tracción (MPa)
S7	Recocido	640
L6	Recocido	655
S1	Recocido	690
L2	Recocido	710
S5	Recocido	725
L2	Templado en aceite desde 855 °C y revenido a 650 °C	930
L6	Templado en aceite desde 845 °C y revenido a 650 °C	965
S5	Templado en aceite desde 870 °C y revenido a 650 °C	1035
S7	Enfriado con ventilador desde 940 °C y revenido a 650 °C	1240
L2	Templado en aceite desde 855 °C y revenido a 540 °C	1275
L6	Templado en aceite desde 845 °C y revenido a 540 °C	1345
S5	Templado en aceite desde 870 °C y revenido a 540 °C	1520
L2	Templado en aceite desde 855 °C y revenido a 425 °C	1550
L6	Templado en aceite desde 845 °C y revenido a 425 °C	1585
L2	Templado en aceite desde 855 °C y revenido a 315 °C	1790
S7	Enfriado con ventilador desde 940 °C y revenido a 540 °C	1820
S5	Templado en aceite desde 870 °C y revenido a 425 °C	1895
S7	Enfriado con ventilador desde 940 °C y revenido a 425 °C	1895
S7	Enfriado con ventilador desde 940 °C y revenido a 315 °C	1965
L2	Templado en aceite desde 855 °C y revenido a 205 °C	2000
L6	Templado en aceite desde 845 °C y revenido a 315 °C	2000
S7	Enfriado con ventilador desde 940 °C y revenido a 205 °C	2170
S5	Templado en aceite desde 870 °C y revenido a 315 °C	2240
S5	Templado en aceite desde 870 °C y revenido a 205 °C	2345

Fuente: Datos de *ASM Metals Reference Book*, 2nd ed., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1984, según la nueva configuración de J. F. Shackelford, W. Alexander y J. S. Park, *CRC Practical Handbook of Materials Selection*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1995.

[1] Michael F. Ashby (1935), científico e ingeniero inglés. Ashby ha sido uno de los científicos de materiales más prolíficos, trabajando en problemas básicos (como la estructura del límite de grano, según se vio en la Figura 4.21) y aplicando estos principios a los problemas potenciales de la selección de los materiales, según se ejemplifica en los mapas de Ashby.

Tabla 20.2. Selección del alargamiento de aceros de herramientas.

Tipo	Tratamiento	Alargamiento (%)
L6	Templado en aceite desde 845 °C y revenido a 315 °C	4
L2	Templado en aceite desde 855 °C y revenido a 205 °C	5
S5	Templado en aceite desde 870 °C y revenido a 205 °C	5
S5	Templado en aceite desde 870 °C y revenido a 315 °C	7
S7	Enfriado con ventilador desde 940 °C y revenido a 205 °C	7
L6	Templado en aceite desde 845 °C y revenido a 425 °C	8
S5	Templado en aceite desde 870 °C y revenido a 425 °C	9
S7	Enfriado con ventilador desde 940 °C y revenido a 315 °C	9
L2	Templado en aceite desde 855 °C y revenido a 315 °C	10
S5	Templado en aceite desde 870 °C y revenido a 540 °C	10
S7	Enfriado con ventilador desde 940 °C y revenido a 425 °C	10
S7	Enfriado con ventilador desde 940 °C y revenido a 540 °C	10
L2	Templado en aceite desde 855 °C y revenido a 425 °C	12
L6	Templado en aceite desde 845 °C y revenido a 540 °C	14
S7	Enfriado con ventilador desde 940 °C y revenido a 650 °C	14
L2	Templado en aceite desde 855 °C y revenido a 540 °C	15
S5	Templado en aceite desde 870 °C y revenido a 650 °C	15
L6	Templado en aceite desde 845 °C y revenido a 650 °C	20
S1	Recocido	24
L2	Recocido	25
L2	Templado en aceite desde 855 °C y revenido a 650 °C	25
L6	Recocido	25
S5	Recocido	25
S7	Recocido	25

Fuente: Datos de *ASM Metals Reference Book*, 2nd ed., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1984, según la nueva configuración de J. F. Shackelford, W. Alexander y J. S. Park, *CRC Practical Handbook of Materials Selection*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1995.

dulo elástico, E, se dibuja contra la densidad ρ, en escalas logarítmicas. Claramente, las distintas categorías de materiales estructurales se agrupan entre sí; por ejemplo, la combinación del módulo-densidad para las aleaciones metálicas da una zona distinta que para los cerámicos y los vidrios, los polímeros, y los materiales compuestos.

El uso de los mapas de Ashby para la selección de los materiales sigue una filosofía de diseño en cuatro pasos:

1. Expresar los requisitos del diseño como una especificación del material.
2. Eliminar los materiales que no satisfacen las especificaciones.
3. Ordenar los materiales candidatos por su capacidad para resolver los objetivos (usando unos parámetros apropiados).
4. Buscar información adicional para los candidatos prometedores.

El primer caso de la sección siguiente (materiales para los mástiles del windsurf) ilustra este proceso con cierto detalle. La Figura 20.5 muestra la eficacia de los

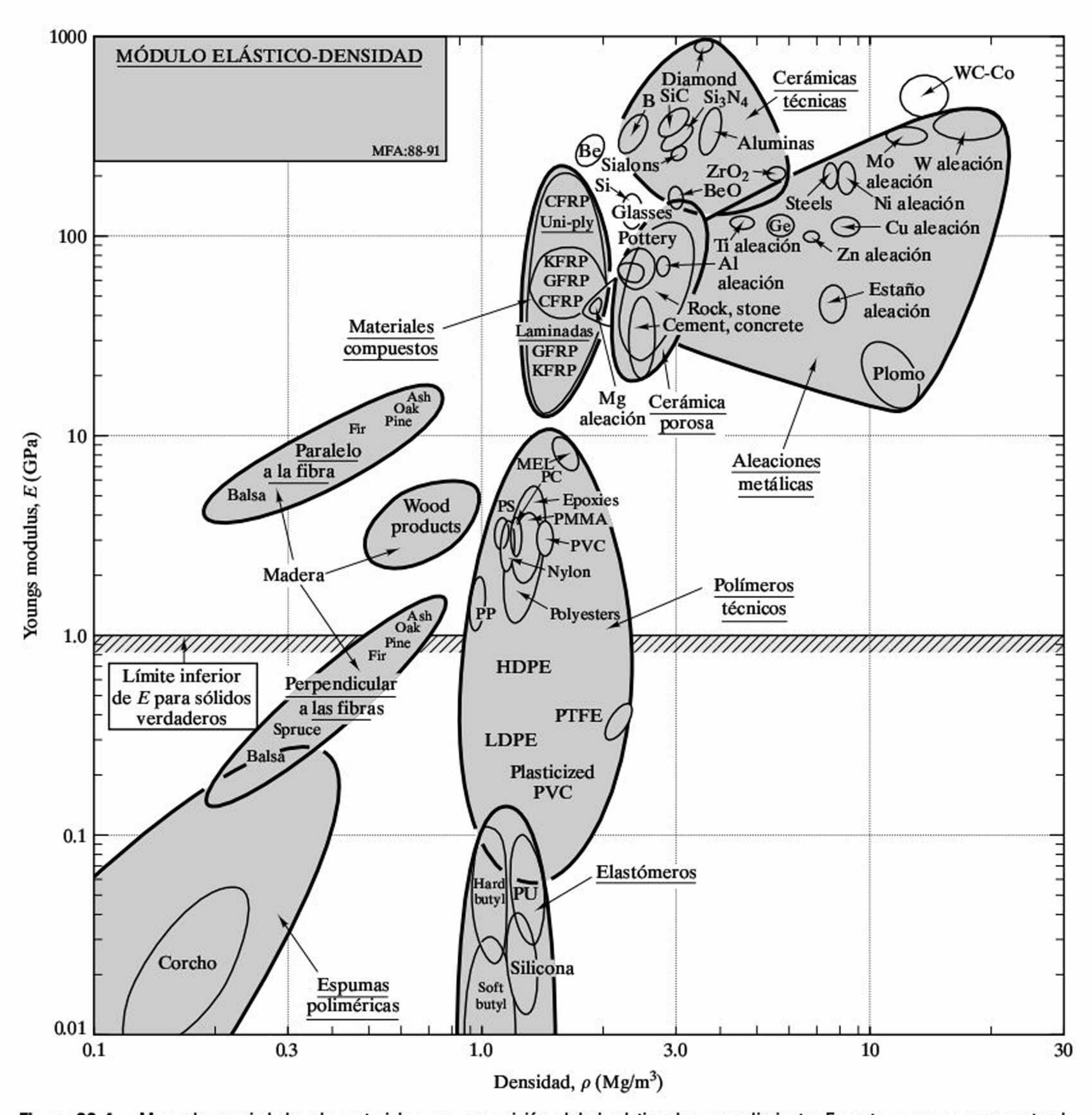


Figura 20.4. Mapa de propiedades de materiales, con una visión global relativa de su rendimiento. En este caso, se representa el módulo elastico y su densidad (es escalas logarítmicas) para varios materiales, señalando cómo se agrupan las distintas categorías de materiale estructurales. (De M. F. Ashby, *Materials Selection in Engineering Design*, Pergamon Press, Inc., Elmsford, NY, 1992.)

mapas de Ashby en un ejercicio sencillo y práctico, optimizando la relación entre el coste y el peso de una bicicleta. Resulta que los muchos diseños recogidos en la Figura están acotados por una envolvente, que representa las combinaciones óptimas. Por supuesto, queda un factor subjetivo, que es el punto entre el interés en disponer de una bicicleta ligera y lo que se está dispuesto a pagar por ello.

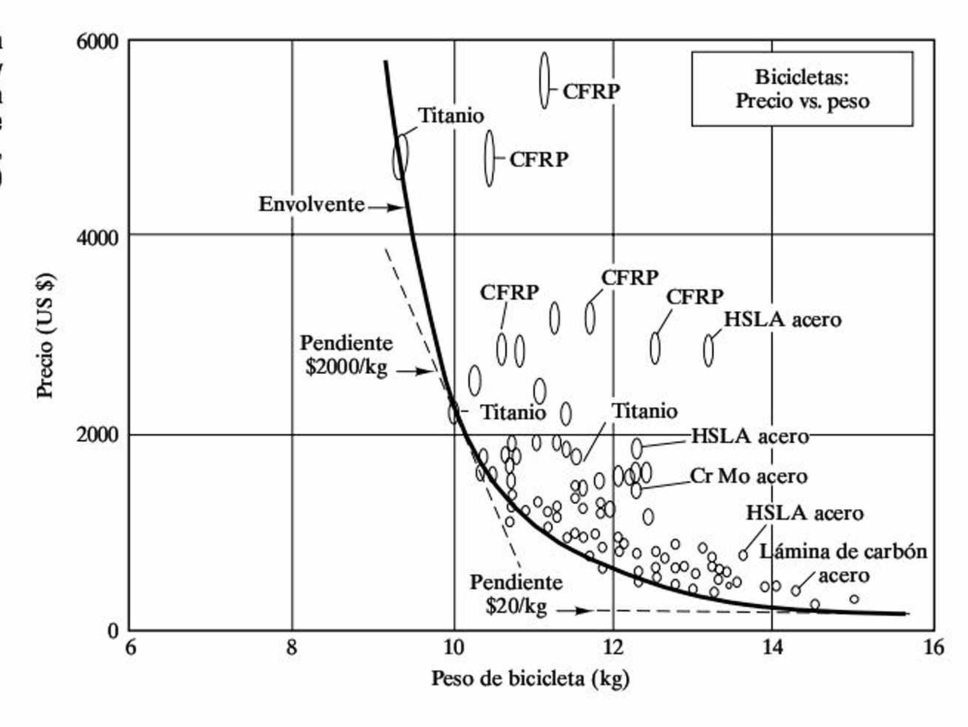


Figura 20.5. Diagrama con la relación entre coste y peso de bicicletas. La elección óptima queda sobre una envolvente. (De Ashby, Granta Design Limited.)

EJEMPLO 20.1

Para seleccionar un acero de herramientas para una operación de mecanizado, la especificación de diseño pide un material con una resistencia a tracción $\geqslant$ 1500 MPa y un alargamiento $\geqslant$ 10 por ciento. ¿Qué aleaciones concretas cumplirán esta especificación?

Solución

Mirando las Tablas 20.1 y 20.2 se ve que las siguientes combinaciones de aleaciones/tratamientos térmicos cumplirán estas especificaciones:

Tipo	Tratamiento
S5	Templado en aceite desde 870 °C y revenido a 540 °C
L2	Templado en aceite desde 855 °C y revenido a 425 °C
L2	Templado en aceite desde 855 °C y revenido a 315 °C
S7	Enfriado con ventilador desde 940 °C y revenido a 540 °C
S7	Enfriado con ventilador desde 940 °C y revenido a 425 °C

PROBLEMA 20.1

Al volver a pedir acero de herramientas para la operación de mecanizado analizada en el Problema 20.1, se ha visto que la especificación de diseño se ha actualizado. ¿Cuál de las aleaciones cumplirá los nuevos criterios de una resistencia a tracción $\geqslant$ 1800 MPa y un alargamiento $\geqslant$ 10 por ciento?

20.2. SELECCIÓN DE MATERIALES ESTRUCTURALES: ESTUDIO DE CASOS

En el Capítulo 1 se introdujo el concepto de selección de materiales al esbozar los pasos que llevaban a la elección de una determinada aleación metálica para un cilindro a alta presión (*véase* la Figura 1.24). Este proceso empieza con la elección de una de las categorías de los materiales estructurales (metal, cerámico, polímero o material compuesto). Una vez que se ha elegido la categoría de los metales, es necesario elegir la aleación óptima para la aplicación dada. Con el amplio espectro de materiales comerciales y propiedades (parámetros) presentado en la Parte II se tiene una idea más clara de las posibilidades de selección. Los fundamentos para el ajuste fino de los parámetros de diseño estructural se establecieron en los Capítulos 9 y 10. En general, se busca un equilibrio óptimo entre resistencia y ductilidad para una aplicación determinada. Algunos de los ejemplos de los materiales compuestos del Capítulo 14 proporcionaban este equilibrio mediante la combinación de una fase dispersa resistente (pero frágil) y una matriz dúctil (pero débil). Muchos de los polímeros del Capítulo 13 proporcionan unas propiedades mecánicas adecuadas, además de conformabilidad y coste moderado. La selección de materiales puede ser algo más que una consideración objetiva de los parámetros de diseño. El factor subjetivo del atractivo para el cliente puede jugar el mismo papel. En 1939 se presentaron las medias de nylon 66, y se vendieron 64 millones de pares sólo en el primer año.

Cuando la ductilidad no es esencial, las cerámicas tradicionales frágiles (Capítulo 12) se pueden usar por sus otros atributos, como su resistencia a alta temperatura o su durabilidad química. Muchos vidrios (Capítulo 12) y polímeros (Capítulo 13) se seleccionan por sus propiedades ópticas, tales como su transparencia y color. Estas consideraciones tradicionales se están modificando debido al desarrollo de nuevos materiales, como cerámicas de alta tenacidad de fractura.

Ninguna seleción de materiales está completa hasta que se han tenido en cuenta los factores de degradación ambiental y prevención de fallo (*véanse* los Capítulos 8 y 19). Las reacciones químicas, la corrosión electroquímica, el daño por radiación y el desgaste pueden hacer que se descarte un material que de otra forma resultaría atractivo. La consideración de la configuración de diseño es importante, por ejemplo, si entre las especificaciones hay geometrías que favorecen la concentración de tensiones, o cargas cíclicas que produzcan fatiga.

El proceso de la selección de diseño se puede ilustrar mediante el estudio de algunos casos concretos.

MATERIALES PARA MÁSTILES DE WINDSURF

El windsurf es un deporte que se ha hecho popular, en el cual el diseño del equipo es una combinación de ingeniería mecánica y de materiales. La Figura 20.6 señala los componentes básicos de una tabla de windsurf. Aunque la idea de la vela libre fue propuesta a mediados de los años 60, un dispositivo práctico tuvo que es-

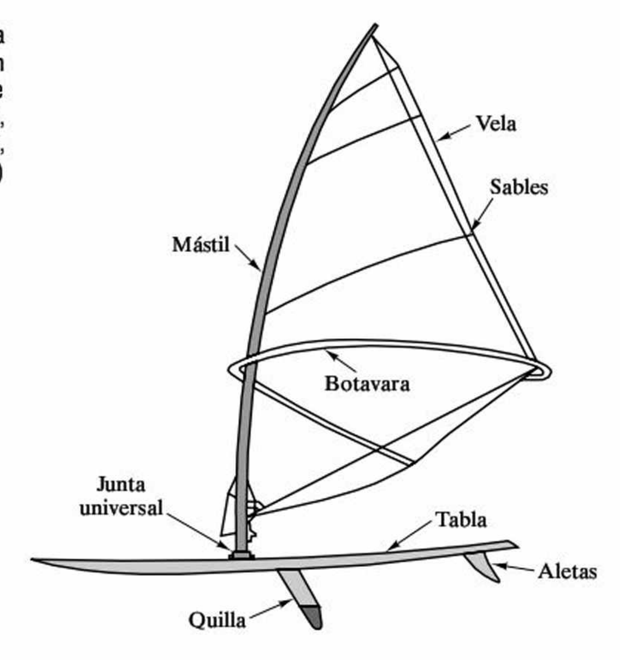


Figura 20.6. Componentes de un conjunto de windsurf. La rigidez del mástil controla la forma de la vela, y el mástil pivota en la junta universal, controlando la respuesta de la embarcación. (De M. F. Ashby, «Performance Indices», en *ASM Handbook*, Vol. 20, *Materials Selection and Design*, ASM International, Materials Park, OH, 1997, pp. 281-290.)

perar el desarrollo de un empalme universal que permitiera que el mástil girara sobre un eje libremente sobre la tabla de surf. El mástil es un componente principal del diseño, y la selección de su forma y materiales sigue una consideración cuidadosa de los criterios del diseño. El mástil influye en la dinámica de la vela y debe flexar bajo la presión del viento. Se debe especificar su rigidez, conjuntamente con un límite en el diámetro externo para reducir su influencia al flujo de aire. Por criterios de estabilidad, la masa del mástil debe ser reducida al mínimo. Los criterios del diseño para los mástiles del windsurf se resumen en la Tabla 20.3.

Tabla 20.3. Criterios de diseño para mástiles de windsurf[a].

Criterio	Restricción	Fundamento de la restricción
Rigidez	Especificar	Influye en el tipo de navegación
Diámetro exterior	Limitar	Reducir la perturbación del flujo de aire
Masa	Minimizar	Estabilidad

[a] De M. F. Ashby, «Performance Indices», en *ASM Handbook*, Vol. 20, *Materials Selection and Design*, ASM International, Material Park, OH, 1997, pp. 281-290.

La longitud, L, de un mástil típico del windsurf es 4.6 metros. La rigidez del mástil, S, se define como

$$S = \frac{P}{\delta}, \tag{20.1}$$

donde P es una fuerza aplicada en el punto medio del mástil, apoyado horizontalmente en sus extremos, y δ es la flecha que resulta. La rigidez del mástil se clasifica por un número, definido por una organización internacional (IMCS) como

$$\text{IMCS} = \frac{L}{\delta}, \tag{20.2}$$

con la flecha, δ, producida por un peso de estándar de 30 kilogramos. El número de IMCS varía entre 20 (para un mástil blando) y 32 (para uno duro).

El límite del radio externo del mástil, r_{max}, se puede indicar de una manera formal. El radio externo del mástil, r, debe ser

$$r \leqslant r_{max}. \tag{20.3}$$

Por ligereza, el mástil es hueco, y la masa, m, que se reduce al mínimo en el diseño, se calcula mediante

$$m = AL\rho, \tag{20.4}$$

donde A es el área de la sección transversal del mástil hueco, ρ es la densidad y L fue definido anteriormente en la Ecuación 20.2. Un mástil típico pesa entre 1.8 y 3.0 kilogramos.

El mástil es un tubo de pared delgada, para el cual podemos definir un factor de la forma, ϕ, como

$$\phi = \frac{r}{t}, \tag{20.5}$$

donde t es el espesor de pared y r fue definido anteriormente en la Ecuación 20.3. El cálculo de los tubos de pared delgada muestra que la masa está relacionada con el factor de la forma y las propiedades del material, E y ρ mediante

$$m = B\left(\frac{\rho}{[\phi E]^{1/2}}\right), \tag{20.6}$$

donde B es una constante que tiene en cuenta la distribución de carga, e incluye la rigidez de flexión. La Ecuación 20.6 indica que la masa puede ser reducida al mínimo maximizando un índice, M, definido como

$$M = \frac{(\phi E)^{1/2}}{\rho}. \tag{20.7}$$

La Tabla 20.4 resume los valores del factor de la forma, ϕ, del índice del funcionamiento, M, y de la masa mínima, m, para un conjunto de materiales posibles para el mástil, para un número del alcance medio IMCS de 26 y un radio máximo de r_{max} = 20 milímetros. Los materiales óptimos serán los de un mayor valor de M. Además, puede modificarse la Ecuación 20.7 de modo que

$$M = \frac{(1/\phi)(\phi E)^{1/2}}{(1/\phi)\rho} = \frac{(E/\phi)^{1/2}}{(\rho/\phi)}. \tag{20.8}$$

Tabla 20.4. Resultados del análisis de diseño de materiales para mástiles[a].

Material	Factor de forma $\phi(= r/t)$	Índice de mérito $M\,(\mathrm{GPa}^{1/2}/[\mathrm{Mg/m}^3])$	Masa[b] m (kg)
CFRP grafito/epoxy	14.3	22.9	2.0
Madera	1.7	9.0	5.0
Aluminio	8.0	8.5	5.3
GRP vidrio/epoxy	4.3	6.2	7.3

[a] De M. F. Ashby, «Performance Indices», en *ASM Handbook*, Vol. 20: *Materials Selection and Design*, ASM International, Materials Park, OH, 1997, pp. 281-290.
[b] Para r_{max} = 20 mm y International Mast Check System (IMCS) number = 26.

Entonces, el término de E/ϕ se puede dar por una expresión logarítmica

$$M^2(\rho/\phi)^2 = E/\phi \qquad \textbf{(20.9)}$$

o

$$\ln(E/\phi) = 2\ln(\rho/\phi) + 2\ln M. \qquad \textbf{(20.10)}$$

La consecuencia práctica de la Ecuación 20.10 es que el comportamiento de una geometría de diseño específica (el tubo de paredes delgadas) se puede incluir con el mapa de propiedades de materiales de la Figura 20.4 normalizado por el factor de la forma, ϕ, según se demuestra en la Figura 20.7. Por ejemplo, la posición del material CFRP de la Figura 20.4 correspondía a un factor de forma $\phi = 1$. En la Figura 20.7, esa posición se modifica con E/ϕ y ρ/ϕ, donde $\phi = 14.3$, según lo obtenido en la Tabla 20.4.

Finalmente, hay que reconocer que el diseño del mástil es una mezcla de arte y ciencia. El mástil se afina variando su rigidez a lo largo de él, para ajustarse al peso del navegante y al tipo de navegación (slalom, carrera, olas).

SUSTITUCIÓN DE UN METAL POR UN POLÍMERO

En los Capítulos 1 y 13 se hizo hincapié en la tendencia cada vez mayor a sustituir piezas metálicas por polímeros de ingeniería. En la Figura 20.8 se presenta un ejemplo que muestra un plato motor de motocross (motocicleta de carreras) hecho de nylon endurecido por dispersión. Este producto de nylon ha llegado a usarse ampliamente debido en gran parte a la reducción de las roturas de la transmisión. Las tensiones de tracción en la cadena pueden alcanzar los 65 MPa o más (durante cargas de impacto). La mejora de características está relacionada con una combinación de tenacidad y resistencia al impacto altas.

El plato motor se mecaniza a partir de un disco moldeado por inyección, de 13.7 mm de espesor y un diámetro que puede variar entre 130 y 330 mm. Otras características atractivas son el incremento de la resistencia a la corrosión y al ataque de la mayor parte de los disolventes y lubricantes, además de la resistencia al

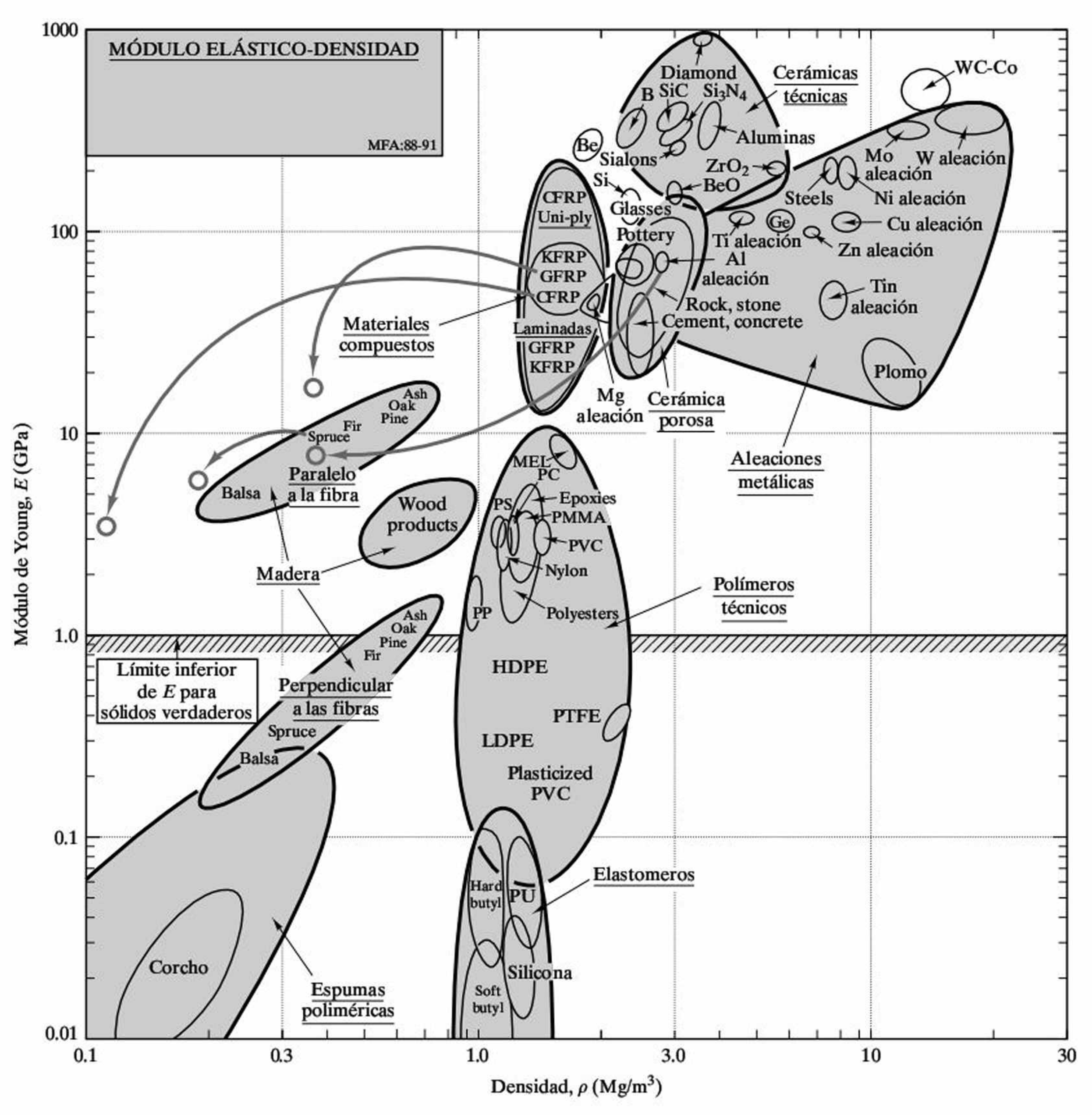


Figura 20.7. La respuesta del mástil de windsurf de la Tabla 20.4 se une a los valores ln E-ln ρ de la Figura 20.4, incluyendo un factor de normalización del tubo de pared delgada. Se muestra la posición del mástil de CFRP, con factor de forma $\phi = 14.3$, frente a su posición primitiva. (De M. F. Ashby, «Performances Indices», en *ASM Handbook*, Vol. 20, *Materials Selection and Design*, ASM International, Materials Park, OH, 1997, pp. 281-290.)

desgaste. (El desgaste de la cadena se reduce de igual manera.) Un plato motor de nylon de 0.34 kg reemplaza a uno de aleación de aluminio de 0.45 kg o a uno de 0.90 kg de acero. El coste del producto de nylon es comparable al de aluminio, pero aproximadamente una tercera parte más barato que el de acero.



Figura 20.8. Un plato motor hecho de nylon endurecido por dispersión ha sustituido a las piezas de aluminio y acero en muchos diseños de motocicletas de motocross de competición. (Cortesía de la Du Pont Company, Engineering Polymers Division.)

SUSTITUCIÓN DE UN METAL POR UN MATERIAL COMPUESTO

Un ejemplo clave del empuje de la sustitución de metales por materiales compuestos de menor densidad es la industria de aeronaves comerciales. A principios de los 70, los fabricantes desarrollaron piezas de fibra de vidrio para mejorar la dinámica y reducir costes. A mediados de los 70, la crisis del petróleo dio lugar a un rápido aumento de los costes de combustible, desde el 18 por ciento de los costes directos de operación hasta el 60 por ciento en unos pocos años. (Un kilogramo de «peso muerto» en un reactor comercial puede consumir 830 litros de combustible al año.) Una de las primeras respuestas a la necesidad de la sustitución de materiales para el ahorro de combustible fue el uso de más de 1100 kg de materiales compuestos reforzados con kevlar en el avión de largo alcance Lockheed L-1011-500. El resultado fue un ahorro de 366 kg de peso neto en la estructura secundaria exterior. Posteriormente se hicieron sustituciones similares en todos los modelos del L-1011. El Boeing 767 es un ejemplo excelente de este esfuerzo de diseño. Este caso se presenta en la Figura 20.9. Una parte importante de la superficie exterior está formada por materiales compuestos avanzados, principalmente con refuerzos de kevlar y grafito. El ahorro de peso resultante al emplear materiales compuestos avanzados es de 570 kg.

ESTRUCTURA DE PANAL DE ABEJA

El panal hecho por las abejas ha inspirado una configuración estructural muy empleada en el diseño moderno de la ingeniería. La **estructura sándwich** representada en la Figura 20.10 se inició en los años 40 para la construcción de paneles de avión. La base hexagonal se une con adhesivo a las pieles para formar el panel

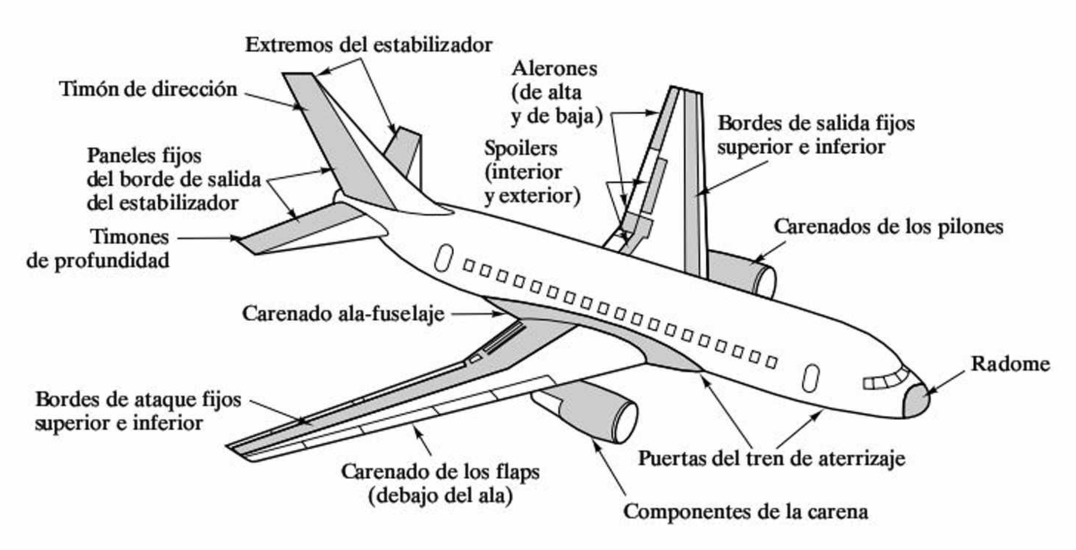


Figura 20.9. Ilustración esquemática de las aplicaciones estructurales de los materiales compuestos en la superficie exterior de un avión Boeing 767. (Según los datos de la Boeing Airplane Company.)

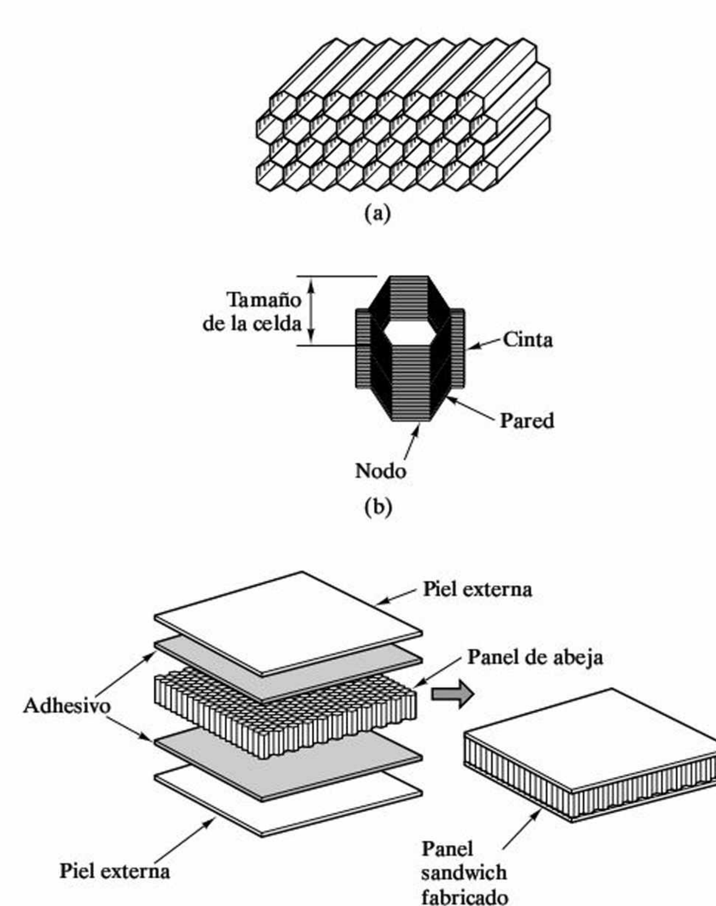


Figura 20.10. (a) Celda hexagonal de panal de abeja, formada por (b) láminas pegadas que forman las celdas individuales, y que (c) se pegan posteriormente a las pieles, para formar la estructura sándwich. (De J. Corden, «Honeycomb Structure», en *Engineered Materials Handbook*, Vol. 1, *Composites*, ASM International, Materials Park, OH, 1987, p. 721.)

sándwich. La estructura del panal es extremadamente ligera, con altos valores de los cocientes de la rigidez/peso y resistencia/peso. Este diseño estructural, de uso corriente en aviación, se describe a veces como compuesto estructural, aunque cae fuera de la definición formal de material compuesto usado en el Capítulo 14, que requiere que los diversos componentes materiales estén mezclados a una escala microscópica.

Las estructuras sándwich se diseñan para resolver un conjunto de criterios estructurales según se resume en la Figura 20.11. La rentabilidad y la durabilidad en un ambiente dado de servicio son criterios adicionales.

Además de emplear los paneles sándwich en aeronáutica y usos arquitectónicos, la estructura del panal se utiliza en los varios diseños de la ingeniería para la absorción de la energía, apantallamiento de radiofrecuencias, y para dirigir las corrientes de aire. El panal se puede fabricar con muchos materiales. El panal de papel fue hecho en China hace aproximadamente 2000 años. Todavía se utilizan el papel y otros materiales no metálicos (incluyendo grafito, polímero del aramida y fibra de vidrio). Los materiales metálicos comunes de la base son aluminio, acero resistente a la corrosión, titanio y aleaciones de níquel.

MATERIALES PARA LA SUSTITUCIÓN DE UNA ARTICULACIÓN DE CADERA

Algunos de los progresos más importantes en la aplicación de materiales avanzados han tenido lugar en el campo de la medicina. Uno de los de mayor éxito ha sido la **prótesis** (elemento que sustituye una parte del cuerpo que falta) artificial de cadera. La Figura 20.12 presenta el procedimiento quirúrgico que supone reemplazar una articulación de cadera dañada o enferma por una prótesis. La Figura 20.13 muestra un ejemplo típico; una aleación de cobalto-cromo (por ejemplo, 50 por ciento en peso de Co, 20 por ciento en peso de Cr, 15 por ciento en peso de W, 10 por ciento en peso de Ni y 5 por ciento en peso de otros elementos) constituye el vástago principal y la cabeza, y una escápula de polietileno de peso molecular ultra-alto (con un peso molecular de 1 a 4×10^6 unidades de masa atómica) completa la articulación de rótula. La expresión «sustitución total de cadera» (THR, *total hip replacement*) se refiere a la sustitución total del sistema de rótula con materiales de ingeniería. El cirujano ortopédico extrae la articulación de cadera dañada y taladra una cavidad en el hueso femoral para acomodar el vástago. El vástago se ancla al esqueleto, o con cemento de polimetacrilato de metilo (PMMA) o mediante el crecimiento del hueso dentro de un recubrimiento superficial poroso («fijación sin cemento»). La escápula se fija a un apoyo metálico, el cual, a su vez, se fija a la cadera mediante tornillos metálicos para hueso. Se prefiere generalmente la aleación de titanio Ti-6A1-4V (Tabla 6.1) para el vástago en las aplicaciones sin cemento. El módulo elástico del Ti-6A1-4V (1.10×10^5 MPa) está más próximo al del hueso que el del cobalto-cromo (2.42×10^5 MPa) y, por lo tanto, crea menos tensiones en el hueso debidas a la mala adecuación de módulos. (Se prefiere el cobalto-cromo en los implantes con cemento por una razón similar. El menor módulo elástico del Ti-6A1-4V provoca una carga excesiva en el cemento de la interfase.)

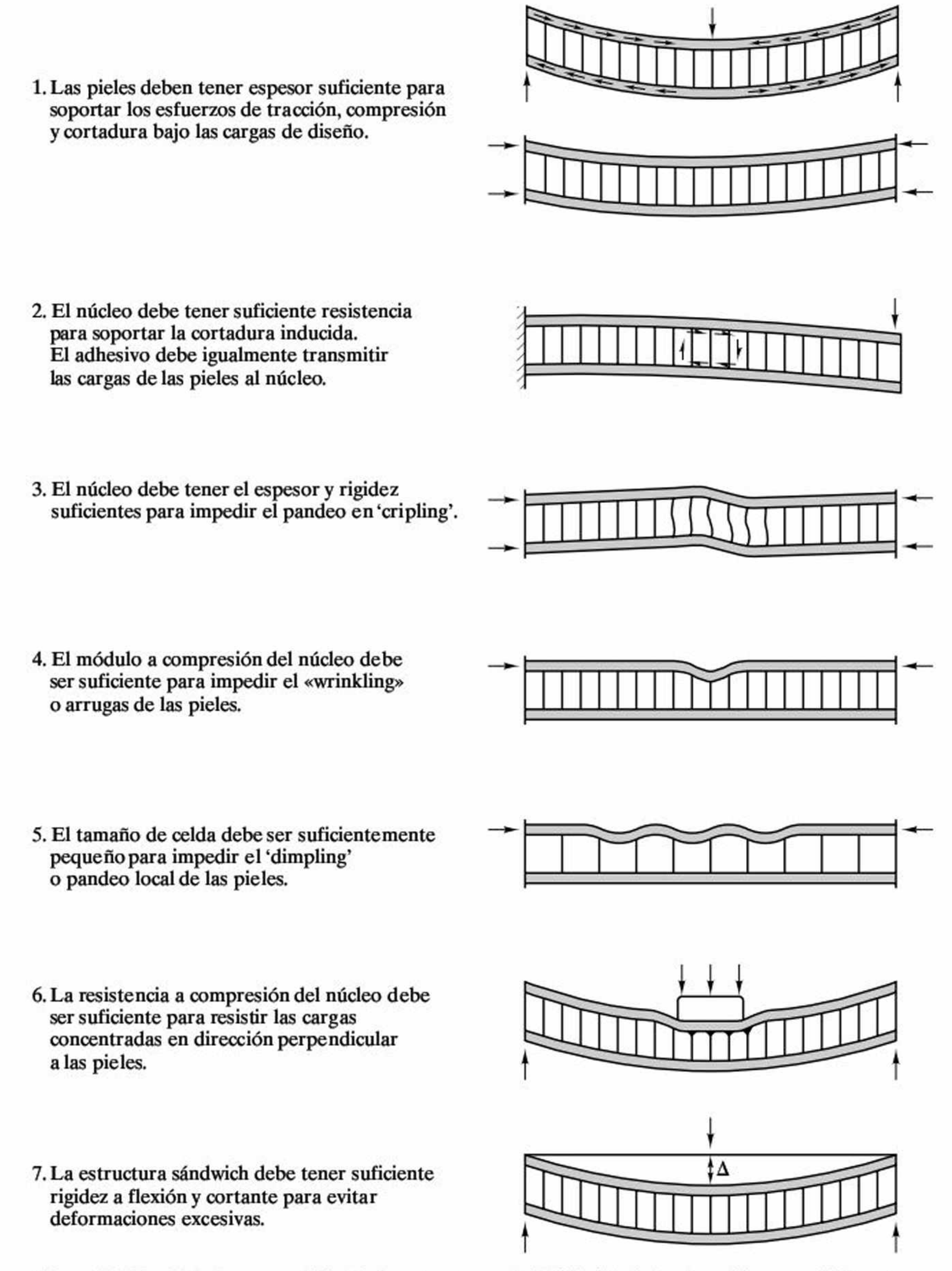


Figura 20.11. Criterios para el diseño de estructuras sándwich. (De J. Corden, «Honeycomb Structure», en *Engineered Materials Handbook*, Vol. 1, *Composites*, ASM International, Materials Park, OH, 1987, p. 727.)

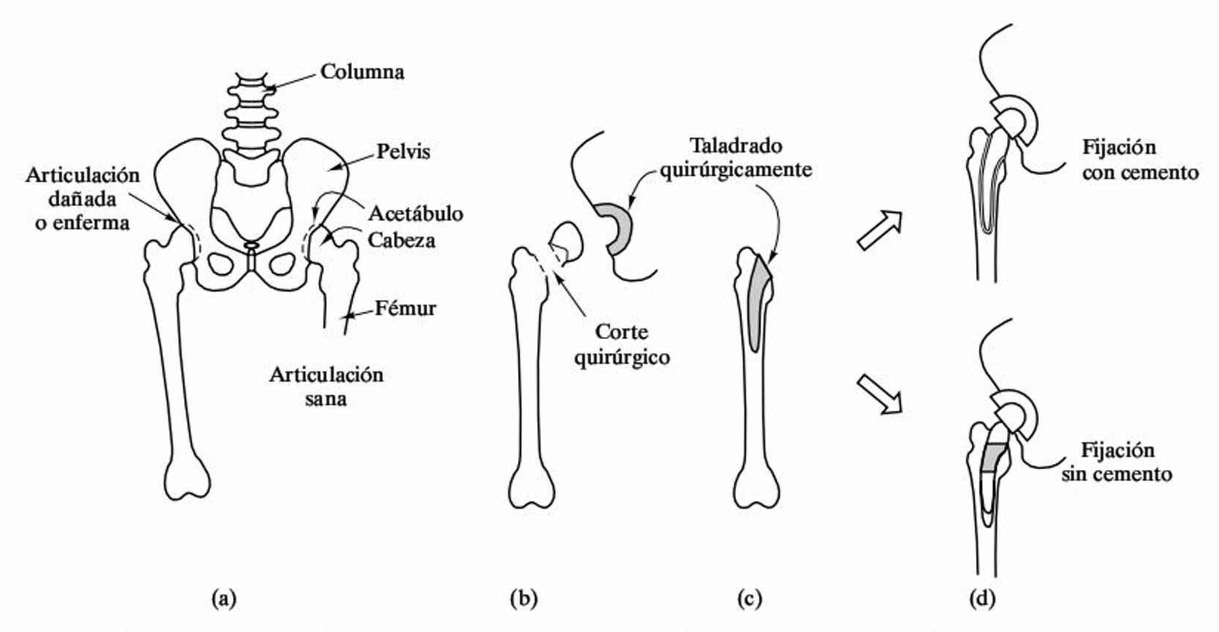


Figura 20.12. Esquema de la cirugía de sustitución total de cadera (THR). En general, el vástago femoral del implante se ancla al hueso mediante una fina capa (de unos pocos mm de grosor) de cemento de polimetacrilato de metilo (PMMA) o mediante un sistema sin cemento que implica una fijación ajustada del vástago en la caña del fémur. En la fijación sin cemento típica, el tercio superior del vástago se cubre con un recubrimiento poroso de una aleación metálica sinterizada con estructura globular. El crecimiento del hueso hacia la superficie porosa proporciona un anclaje mecánico.



Figura 20.13. Un vástago y una bola de cobalto-cromo, con una escápula de polietileno, forma un sistema de articulación de rótula para una articulación de cadera artificial. (Cortesía de DePuy, una División de Boehringer Mannheim Corporation.)

La interfase metal/polímero proporciona una superficie de contacto de baja fricción, y los dos materiales (el metal y el polímero) tienen una buena resistencia a la degradación por los fluidos corporales altamente corrosivos. Los primeros diseños de caderas artificiales con fijación por cemento tenían una vida típica de 5 años (limitada principalmente por el aflojamiento mecánico), adecuada para los pacientes de avanzada edad, pero que requería sustituciones dolorosas en las personas más jóvenes. La fijación sin cemento puede multiplicar la vida del implante por un factor de tres. En los Estados Unidos se realizan más de 200 000 operaciones de THR al año, y un número similar en Europa.

Las aleaciones metálicas y los polímeros usados en la sustitución total de cadera son ejemplos de **biomateriales**, que se definen como los materiales de ingeniería creados para aplicaciones en biología y medicina. Los biomateriales contrastan con el hueso natural, que sería un ejemplo de un **material biológico**. Estos dos nuevos términos recuerdan al de los materiales biomiméticos presentados en el Capítulo 12. Algunos de aquellos materiales de ingeniería, que se producían mediante procedimientos de procesa-

do en fase líquida a baja temperatura, son los principales candidatos para constituir la próxima generación de biomateriales.

Durante aproximadamente tres décadas, los cerámicos y los vidrios han sido el centro de atención de importantes investigaciones sobre sus posibles aplicaciones como biomateriales. La carga de compresión en la bola del THR hace que un cerámico estructural de alta densidad, como el Al_2O_3, sea un buen candidato para esa aplicación. Una característica atractiva de esta sustitución sería el bajo desgaste superficial típico de los cerámicos estructurales. De la misma forma, la escápula del THR se puede fabricar con Al_2O_3. Al igual que sucede con muchas posibles aplicaciones de los cerámicos en los diseños de ingeniería, la inherente fragilidad y la baja tenacidad de fractura de estos materiales han limitado su uso en la THR.

Sin embargo, en la última década se ha encontrado una aplicación biomédica importante para un sistema cerámico. Aunque el cemento de fijación de PMMA no tiene un competidor cerámico serio, se ha encontrado un sustituto cerámico para las superficies porosas tradicionales de los diseños sin cemento, a saber, recubrimientos de hidroxiapatita. Resulta paradójico que un candidato tan obvio como la hidroxiapatita no se haya puesto de moda como biomaterial hasta hace poco. La hidroxiapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, es el componente mineral principal de los huesos, y representa el 43 por ciento en peso. Tiene las inconfundibles ventajas fisicoquímicas de ser estable, inerte y biocompatible. La aplicación con más éxito de la hidroxiapatita en biomedicina ha sido la formación de un recubrimiento delgado en un implante protésico, como se muestra en la Figura 20.14. Estos recubrimientos se han obtenido mediante la proyección de plasma tanto en aleaciones Co—Cr como en Ti-6 Al-4V. El comportamiento óptimo se ha conseguido con espesores de recubrimientos del orden de 25 a 30 μm. Las resistencias en las interfases entre el implante y el hueso son de 5 a 7 veces mayores que las de los especímenes sin recubrimiento. La mejora del desarrollo de la interfase se debe a la mineralización



Figura 20.14. Recubrimiento de hidroxiapatita de una prótesis de sustitución de cadera con el propósito de mejorar la adhesión entre la prótesis y el hueso, en el que la hidroxiapatita es la fase mineral predominante. (Cortesía de Osteonics, Allendale, New Jersey.)

del hueso directamente sobre la superficie de hidroxiapatita sin signos de capas intermedias de tejido fibroso. A diferencia de los recubrimientos metálicos porosos a los que sustituyen, este sustituto cerámico no tiene que ser poroso. La adhesión del hueso puede tener lugar directamente sobre una superficie lisa de hidroxiapatita. El importante éxito de este sistema de recubrimiento ha llevado a su amplio uso en la cirugía THR.

EJEMPLO 20.2

Estímese el ahorro anual de combustible debido a la reducción de peso producida por el uso de materiales compuestos en una flota de 50 aviones 767 propiedad de una aerolínea comercial.

Solución

Con la información del análisis del caso de estudio de la Sección 20.2, se tiene

$$\text{ahorro de combustible} = (\text{ahorro en peso/avión}) \times \frac{(\text{fuel/año})}{(\text{ahorro en peso})} \times 50 \text{ aviones}$$

$$= (570 \text{ kg}) \times (830 \text{ l/año})/\text{kg} \times 50 = 23.7 \times 10^6 \text{ l.}$$

PROBLEMA 20.2

En el Ejemplo 20.2 se ha calculado un ahorro de combustible anual. Estímese, para esta aerolínea comercial, el ahorro de combustible que habría proporcionado una flota de 50 aeronaves L-1011. (*Véase* el caso de estudio de la Sección 20.2.)

20.3. SELECCIÓN DE MATERIALES ELECTRÓNICOS Y MAGNÉTICOS: ESTUDIO DE CASOS

En el Capítulo 15 se vio que los materiales en estado sólido se clasifican en una de estas tres categorías: conductor, aislante o semiconductor. La selección de un conductor viene determinada frecuentemente tanto por su conformabilidad y su coste, como por sus valores específicos de conductividad. La selección de un aislante puede estar dominada también por estos mismos factores. Un sustrato cerámico puede estar limitado por su capacidad de adhesión a un conductor metálico, o un aislamiento polimérico para un cable conductor puede ser elegido debido a su bajo coste. En algunos casos, los nuevos conceptos en el diseño de ingeniería pueden hacer posible la elección de materiales radicalmente nuevos (por ejemplo, el primer caso de estudio de esta sección).

En el Capítulo 17 se observó que el diseño y la selección de materiales están combinados de una forma especialmente sinérgica en la industria de los semiconductores. Los ingenieros de materiales y los ingenieros electrónicos deben trabajar juntos de una forma efectiva para asegurar que el complejo patrón de las regiones

semiconductoras de tipos *n* y *p* en un «chip» proporciona un microcircuito de utilidad óptima.

El breve apunte sobre los materiales magnéticos del Capítulo 18 fue una exposición casi cronológica de las alternativas, en expansión, para el ingeniero de diseño. Las aleaciones hierro-silicio han sustituido en gran parte a los aceros al carbono como imanes blandos debido a sus menores efectos de calentamiento Joule. Se han desarrollado diversas aleaciones con ciclos de histéresis grandes para imanes duros. La alta resistividad de los cerámicos hace que materiales como las ferritas sean la selección adecuada para las aplicaciones a alta frecuencia. Los recientes desarrollos en el campo de los imanes superconductores prometen nuevas opciones para las aplicaciones del diseño de ingeniería.

Como sucede con los materiales estructurales, se puede lograr una apreciación más completa del proceso de selección de los materiales electrónicos y magnéticos viendo algunos casos de estudio representativos.

METAL AMORFO PARA LA DISTRIBUCIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA

Como se indicó en la Sección 18.4, el desarrollo de metales amorfos en las décadas recientes ha proporcionado una nueva opción para los núcleos del transformador. Una llave a la competitividad de los metales amorfos es la ausencia de límites de grano, que hace más fácil el movimiento de las paredes de dominios. La alta resistividad (que amortigua las corrientes de Foucault) y la ausencia de anisotropía también contribuyen a la movilidad de los dominios. Los vidrios ferrosos están entre los más fácilmente magnetizables entre todos los materiales ferromagnéticos. La Figura 20.15 ilustra un núcleo de transformador usando una aleación ferrosa amorfa. Según lo visto en la Tabla 18.2, estas aleaciones ferrosas tienen pérdidas especialmente bajas. Como los costes de fabricación para cintas y alambres amorfos se han reducido, la conservación de energía debido a las pérdidas bajas en los núcleos de transformador ha llevado a su utilización comercial. Desde 1982 se pusieron en servicio núcleos de Fe—B—Si que proporcionan corriente eléctrica a los hogares y a las instalaciones industriales. El reemplazo del acero del silicio por los metales amorfos ha disminuido las pérdidas en los transformadores hasta un 75 por ciento.

Dado el gran número de unidades en servicio y la magnetización y la desimantación continuas de los núcleos en las frecuencias de línea, los transformadores son la parte más grande de las pérdidas de energía en los sistemas de distribución de energía eléctrica. Se estima que más del 50×10^9 kW · h de energía eléctrica se disipa anualmente en los Estados Unidos en la forma de pérdidas por transformación. Con un coste de generación medio de 0.035 \$/kW · h, estas pérdidas de transformación suponen más de 1500 millones de dólares.

Desde 1982, más de un millón de transformadores con entrehierro de metal amorfo se han instalado por todo el mundo, proporcionando una mejora sustancial en la eficacia de la distribución de energía eléctrica. La sustitución por metales férreos amorfos de los aceros al silicio no está, sin embargo, exenta de desafíos

de diseño. El metal amorfo tiende a ser más duro y más frágil que el acero del silicio. Las instalaciones con transformador de metal amorfo deben ser compatibles con los sistemas de energía eléctrica existentes de distribución y deben sobrevivir más de 30 años de servicio continuo. Estos requisitos fundamentales han afectado al proceso de fabricación del transformador y han exigido ensayos en laboratorio y en campo para asegurar que los ahorros potenciales de energía se podrían conseguir de forma fiable y con un coste práctico.



Figura 20.15. Devanado del núcleo de un transformador con un alambre de aleación amorfa de hierro. (*Cortesía* de Allied-Signal Inc.)

Se observó que unas composiciones de aleación que podrían, a velocidades de templado razonables, formar estructuras amorfas, eran las aleaciones de metales con metaloides. Además, estos sistemas forman una «eutéctica profunda» en composiciones de 20 por ciento de metaloide aproximadamente, donde «eutéctica profunda» se define como una temperatura eutéctica baja comparada con los puntos de fusión del metal y del metaloide puros. El ejemplo clásico era una aleación de $Au_{80}Si_{20}$, que tiene una temperatura eutéctica de 363 °C, en contraste con los puntos de fusión del Au y del Si de 1064 y 1414 °C, respectivamente. Con una temperatura relativamente baja estas composiciones eutécticas proporcionan el metal líquido, que puede ser más fácilmente congelado en estado amorfo. La asociación de metales amorfos con la solidificación rápida y las composiciones eutécticas continúa siendo la base del diseño de la aleación. Obsérvese que los núcleos amorfos comerciales de los transformadores son generalmente 80 por ciento de Fe, con metaloides de balance como B, P y C.

Una aleación amorfa $Fe_{80}P_{13}C_7$ fue producida en el laboratorio a finales de la década de 1960 y el primer producto comercial, $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, conocido como METGLAS[2] 2826, estaba disponible a principios de los 70. Aunque las características de este primer producto fueron optimizadas por recocido, una relativamente baja inducción de saturación y la temperatura crítica (por encima de la cual es no magnético) limitó su uso a aplicaciones de baja potencia y alta frecuencia. El desarrollo de las aleaciones amorfas para la distribución de la energía eléctrica se ha centrado sobre todo en aleaciones férreas. La Tabla 20.5 presenta las distintas familias de aleaciones ferrosas amorfas en comparación con el acero al silicio. La aleación $Fe_{80}P_{13}C_7$ ofrece el coste más bajo entre estos materiales por el uso de P y C. $Fe_{80}B_{20}$ y las aleaciones $Fe_{86}B_8C_6$ ofrecen una inducción de saturación más alta al sustituir P y C por B y utilizar un contenido más alto del Fe. La aleación $Fe_{80}B_{11}Si_9$ ofrece la mejor estabilidad térmica (la temperatura crítica más alta). La estabilidad térmica ha demostrado ser una consideración principal de diseño en la comercialización de las aleaciones amorfas para distribución de energía eléctrica. La preocupación principal a este respeto es la cristalización de la aleación durante

[2] METGLAS es una marca registrada.

Tabla 20.5. Propiedades eléctricas de aceros tradicionales y metales férreos amorfos[a].

Material	Inducción de saturación B_s (Wb/m^2)	Temperatura crítica T_c(K)	Fuerza coercitiva H_c(A/m)	Pérdidas en núcleo @60 Hz, 1.4 Wb/m^2 *CL* (W/kg)
Grain-oriented Fe-3.2% Si	2.01	1.019	24	0.7
Amorfa $Fe_{80}P_{13}C_7$	1.40	587	5	—
Amorfa $Fe_{80}P_{20}$	1.60	647	3	0.3
Amorfa $Fe_{86}P_8C_6$	1.75	<600	4	0.4 (est.)
Amorfa $Fe_{80}P_{11}Si_9$	1.59	<665	2	0.2

[a] De N. DeCristofaro, «Amorphous Metals in Electric-Power Distribution Applications», *MRS Bulletin 23*, 50 (1998).

el proceso o en el servicio que conduce a un funcionamiento deteriorado. Consecuentemente, $Fe_{80}B_{11}Si_9$ es la aleación amorfa más frecuentemente usada para aplicaciones de la energía. Aunque su inducción de saturación es solamente el 80 por ciento del valor para el acero al silicio, la aleación amorfa genera solamente el 30 por ciento de pérdidas.

El procesado de las aleaciones amorfas también ha supuesto un desafío importante para la ingeniería. Para alcanzar velocidades de enfriamiento de 10^5 °C/s, necesarias para formar estas aleaciones por solidificación rápida, por lo menos una dimensión debe ser pequeña. La demostración inicial en laboratorio de la viabilidad técnica se logró con gotas líquidas contra una placa de cobre. El desarrollo posterior se basó en una técnica, para producir alambre de soldadura, en el cual un flujo continuo de la aleación fundida se proyecta contra la superficie externa de un tambor en rotación. El refinamiento de este método condujo a la producción del producto comercial inicial (aleación $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$) en una cinta continua de 50 μm de espesor y 1.7 milímetros de ancho. Esta técnica de procesado podía producir solamente cintas de hasta 5 milímetros de ancho. La producción de los núcleos de transformador fue mejorada notablemente por la disponibilidad de hojas anchas de aleación en vez de la cinta estrecha. Tales hojas fueron posibles con el desarrollo de la colada plana, en el cual la aleación fundida es forzada a través de un inyector ranurado próximo (≈ 0.5 milímetros) a la superficie del sustrato móvil. El fundido se forma entre el inyector y el sustrato, produciendo una sección transversal rectangular. La técnica de colada plana ha producido láminas de metal amorfas de hasta 300 milímetros de anchura, estando comercialmente disponibles hasta 200 mm.

El último cuarto del siglo XX ha visto cambios importantes en la industria de energía eléctrica global. Después del embargo del petróleo en 1973, las compañías de electricidad desarrollaron un interés comprensible en transformadores de alto rendimiento, incluso como las fuentes de energía y precios estabilizados en los años 80. En Estados Unidos, el Instituto de Investigación de la Energía (EPRI) centró la atención en los transformadores de distribución, normalmente colgados en los postes de hormigón (Figura 20.16). Estos transformadores bajan la tensión de 5-14 kV kilovoltios usada para la transmisión local a los 120-240 V usada en hogares y negocios. Dada la geometría más fina y el comportamiento mecánico

más frágil de aleaciones amorfas, el diseño del transformador se ha modificado algo en la comparación con el de acero al silicio. Las delgadas láminas amorfas se agrupan en un paquete, lo que hace el conjunto más manejable.

Las fuerzas políticas y económicas globales están motivando a compañías de energía eléctrica a reducir costes y a mejorar el servicio. Estos cambios deben estar equilibrados, sin embargo, con la protección del ambiente. La Tercera Conferencia de Naciones Unidas sobre cambio climático, celebrada en Kyoto, Japón, en diciembre de 1997, adoptó un acuerdo conocido como el protocolo de Kyoto para reducir las emisiones de gases con efecto invernadero en un 5 por ciento comparado con los niveles de 1990. La Tabla 20.6 indica las ventajas potenciales, a este respeto, asociadas a los transformadores amorfos de la distribución del metal. Obsérvese que sólo en Estados Unidos se podría ahorrar un equivalente de energía de 70 millones de barriles de petróleo, junto con una reducción asociada en CO_2, NO_x y gases de la SO_2.

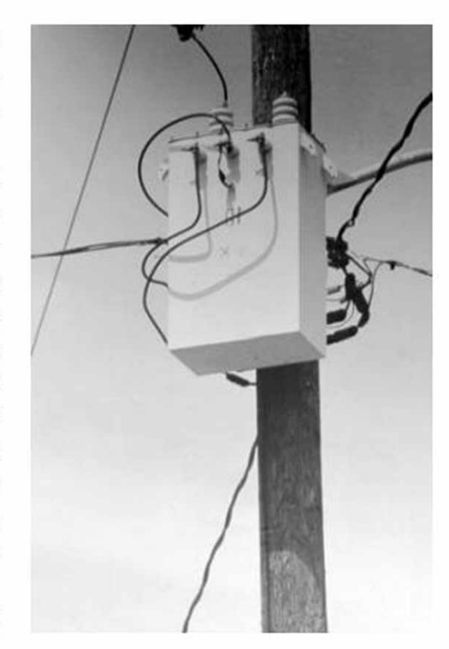


Figura 20.16. Transformador eléctrico de metal amorfo, colocado en un poste. (Cortesía de Metglas.)

Los transformadores de metal amorfos son más costosos que los modelos de acero al silicio. Las unidades de metal amorfo pueden, sin embargo, ser más rentables en muchos sistemas de energía eléctrica. Los ingenieros de la red eléctrica utilizan una evaluación global, que incluye factores económicos tales como variación de carga del transformador, coste energético, inflación y tipos de interés. Su objetivo es combinar el coste de adquisición del transformador con el coste de la operación, creando un coste total de explotación (TOC) definido por

$$TOC = BP + (F_{CL} \times CL) + (F_{LL} \times LL), \quad \textbf{(20.11)}$$

donde BP es el valor de adquisición, F_{CL} es el factor de pérdida, CL es la pérdida del núcleo, F_{LL} es el factor de pérdida de la carga y LL es la pérdida de la carga (definida como la pérdida de energía por el sistema con excepción de pérdidas en el transformador). La Tabla 20.7 muestra que en este caso el transformador de metal amorfo cuesta un 15 por ciento más que los tradicionales, pero proporciona una reducción total del 3 por ciento en el TOC.

Tabla 20.6. Impacto ambiental de los transformadores de metal amorfo[a].

Beneficio	País o región				
	EE.UU.	Europa	Japón	China	India
Ahorro de energía (10^9 kW·h)	40	25	11	9	2
Aceite (10^6 barriles)	70	45	20	25	4
CO_2 (10^9 kg)	32	18	9	11	3
NO_x (10^6 kg)	100	63	27	82	20
SO_2 (10^6 kg)	240	150	68	190	47

[a] De N. DeCristofaro, «Amorphous Metals in Electric-Power Distribution Applications», *MRS Bulletin, 23*, 50 (1998).

Tabla 20.7. Comparación económica de aceros tradicionales y metales férreos amorfos en aplicaciones eléctricas[a].

Transformador a 60 Hz, 500 kW, 15 kV/480-277 V	Núcleo de metal amorfo	Núcleo de acero al silicio
1. Pérdidas en núcleo (W)	230	610
2. Factor de pérdidas ($/W)	5.50 $	5.50 $
3. Pérdida de carga (W)	3192	2153
4. Factor de pérdida de carga ($/W)	1.50 $	1.50 $
5. Rendimiento (%)	99.6	99.4
6. Precio adquisición	11 500 $	10 $
7. Valor de la pérdida en núcleo (1 × 2)	1265 $	3355 $
8. Valor de la pérdida de carga (3 × 4)	4788 $	4730 $
9. Coste de explotación total (6 + 7 × 8)	17 558 $	18 085 $

[a] De N. DeCristofaro, «Amorphous Metals in Electric-Power Distribution Applications», *MRS Bulletin, 23*, 50 (1998).

SUSTITUCIÓN DE UN POLÍMERO TERMOESTABLE POR UN TERMOPLÁSTICO

Aunque la aparición de los polímeros de ingeniería se ha descrito principalmente como un desafío para los metales estructurales tradicionales, uno de los dieléctricos tradicionales predominantes es el grupo de los fenólicos termoestables, como el fenol formaldehído (*véase* la Tabla 13.2). Desde la introducción de estos fenólicos en 1905, han sido el material habitual elegido para cajas, terminales, conectores y muchas otras piezas dieléctricas que se necesitan en la industria electrónica. Recientemente, se han desarrollado ciertos termoplásticos con propiedades suficientemente competitivas para proporcionarle al diseñador una nueva opción. La Figura 20.17 presenta una aplicación del polietilen-tereftalato (PET, *polyethylene terephthalate*), un poliéster termoplástico (*véase* la Tabla 13.1). Esta bobina se habría fabricado tradicionalmente con un termoestable fenólico. El poliéster termoplástico proporciona unas propiedades comparables a las del termoestable (resistencia a arcos de alto voltaje y a la ignición por calentamiento del cable, capacidad para soportar el calor de soldadura, y resistencia para soportar las tensiones mecánicas impuestas al enrollar la bobina de cable conductor). La preferencia por el termoplástico es, en este caso, principalmente económica. Aunque el fenólico tiene un precio unitario inferior al del poliéster, éste permite un ahorro importante en los costes de fabricación debido a la gran flexibilidad del procesado de los termoplásticos (recuérdense los análisis de la Sección 13.4).

SOLDADURA DE ALEACIÓN METÁLICA PARA LA TECNOLOGÍA «FLIP-CHIP»

En la Sección 17.6 se presentaron algunas de las tecnologías habituales para dispositivos de estado sólido, que incluían el uso de conexiones por cable para conectar

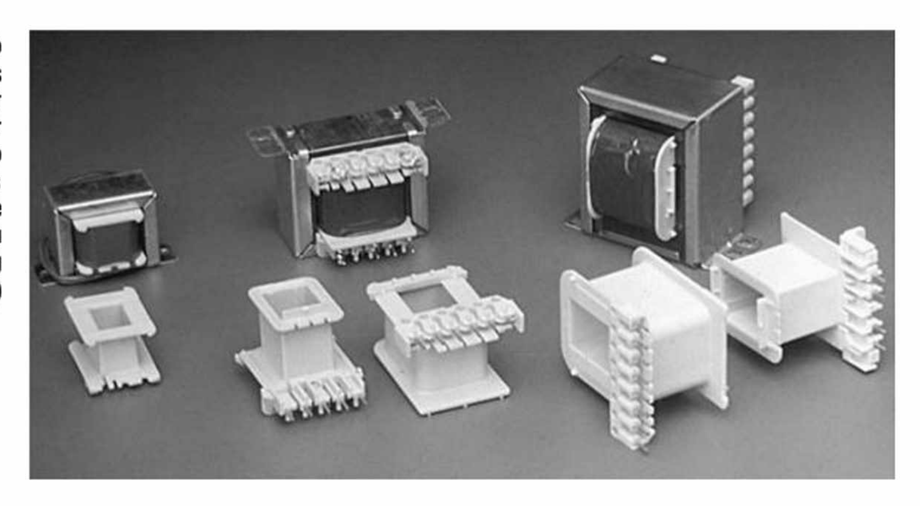


Figura 20.17. En primer plano se muestran unas pequeñas bobinas de transformador moldeadas a partir de un poliéster termoplástico. En segundo plano están los transformadores bobinados y totalmente montados. (Gentileza de la Du Pont Company, Engineering Polymers Division.)

el dispositivo con el mundo exterior. Una técnica alternativa, que utiliza bolas de soldadura de Pb—Sn, permite un número mayor de salidas en el encapsulado del dispositivo. En el conexionado por cables, las patillas de conexión se encuentran a lo largo del borde del chip. En la tecnología «flip-chip», las bolas de soldadura se colocan en filas sobre la cara del chip, permitiendo así más de 100 patas de interconexión. La Figura 20.18 muestra cómo la soldadura se funde en forma de bola (de aproximadamente 125 μm de diámetro) en un hueco en el metalizado de aluminio. Entonces se le da la vuelta al chip y se lo acopla a un sustrato cerámico metalizado con un patrón de terminales de entrada/salida (I/O) que se empareja perfectamente.

La conexión con cables implica mecanismos de unión en estado sólido. Por otro lado, la tecnología de las bolas de soldadura conlleva la fusión de la aleación. (Recuérdese que la temperatura eutéctica del sistema Pb—Sn es 183 °C.) La cone-

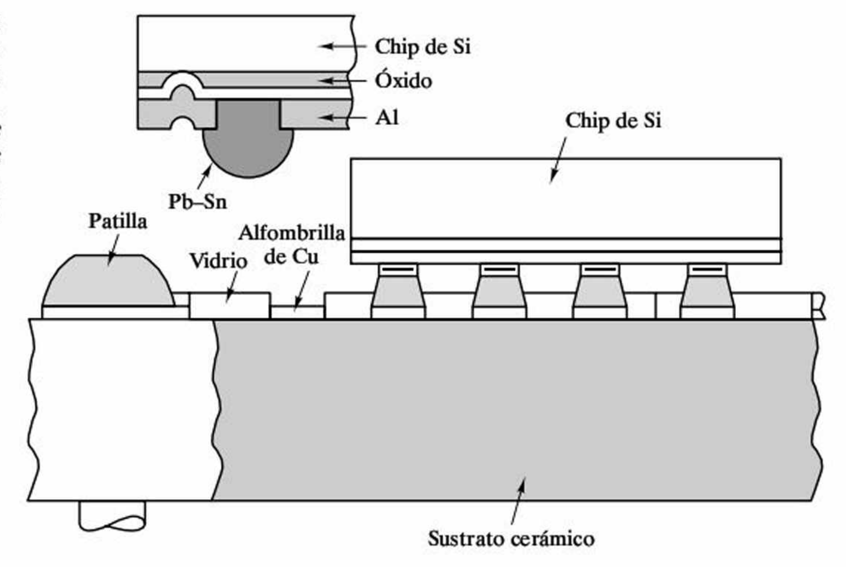


Figura 20.18. Esquema de una soldadura flip-chip pegada a un sustrato cerámico. La vista aumentada muestra la soldadura Pb—Sn antes de ser pegada. (De J. W. Mayer y S. S. Lau, *Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs*, Macmillan Publishing Company, NY, 1990.)

xión por soldadura se hace a una almohadilla de Cu, la cual tiene, por supuesto, una temperatura de fusión mucho mayor. Un dique de vidrio limita el flujo de la soldadura líquida.

La disipación de calor en la configuración flip-chip se produce a través de las uniones de soldadura hacia el sustrato. Esto contrasta con el caso de un chip totalmente adherido al sustrato. La cantidad de calor disipado depende del número y el tamaño de las uniones soldadas.

DIODOS LUMINOSOS

En la Sección 16.2 se mencionaron varios mecanismos que producen luminiscencia definida como la emisión de luz posterior a la absorción de energía por el material. La electroluminiscencia se refiere a comunicar la energía al sólido mediante electrones. Un mecanismo importante de electroluminiscencia consiste en aplicar una polarizacón directa a la unión p-n, como se explicó en la Sección 17.6. En la zona de recombinación próxima a la unión los electrones y huecos se aniquilan, emitiendo fotones de luz visible. Su longitud de onda viene dada por la Ecuación 16.8

$$\lambda = hc/E_g. \qquad \textbf{(16.8)}$$

y por consiguiente la longitud de onda depende de la composición del semiconductor dándose ejemplos en la Tabla 20.8. La transición electrónica se produce en un estrecho intervalo de energía desde los valores más bajos de la banda de conducción hacia los valores más altos de la banda de valencia (Figura 20.19). Estos distintos valores de Eg producen una **anchura espectral** de varios nm. La Figura 20.20 representa a **diodos luminosos** con emisión frontal y lateral respectivamente. La construcción de un indicador digital basado en LEDs se esquematiza en la Figura 20.21. Muchos de los laceres mencionados en la Sección 16.3 proporcionan la onda portadora para las comunicaciones por fibra óptica y son ejemplos de LEDs.

Tabla 20.8. Composición y longitud de onda de diodos electroluminiscentes corrientes[a].

Componente	Longitud de onda (nm)	Color
GaP	565	Verde
GaAsP	590	Amarillo
GaAsP	632	Naranja
GaAsP	649	Rojo
GaAlAs	940	Near IR
GaAs	940	Near IR
InGaAs	1.060	Near IR
InGaAsP	1.550	Near IR
InGaAsP	1.550	Near IR

[a] De R. C. Dorf, *Engineering Handbook*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1993, p. 751.

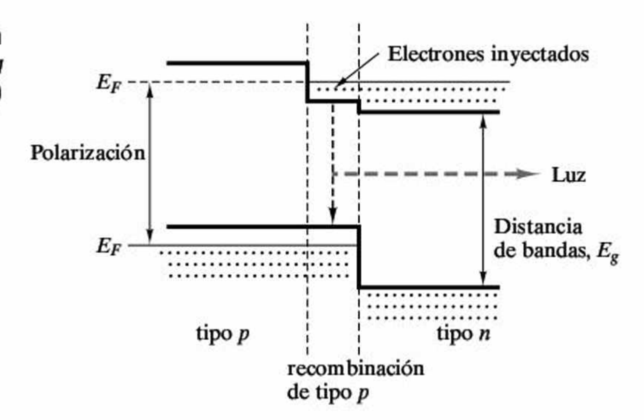


Figura 20.19. Esquema de las bandas de energía para un diodo luminoso LED. (De R. C. Dorf, *Electrical Engineering Handbook*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1993, p. 750.)

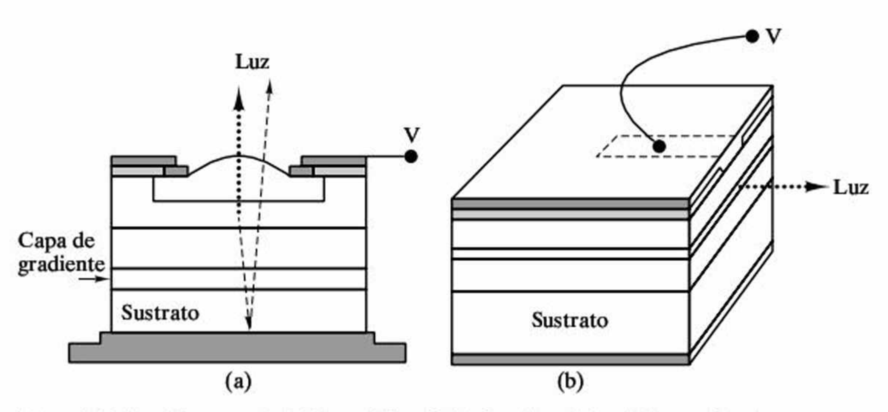


Figura 20.20. Esquema de LED con (a) emisión frontal y (b) emisión por borde. (De R. C. Dorf, *Electrical Engineering Handbook*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1993, p. 750.)

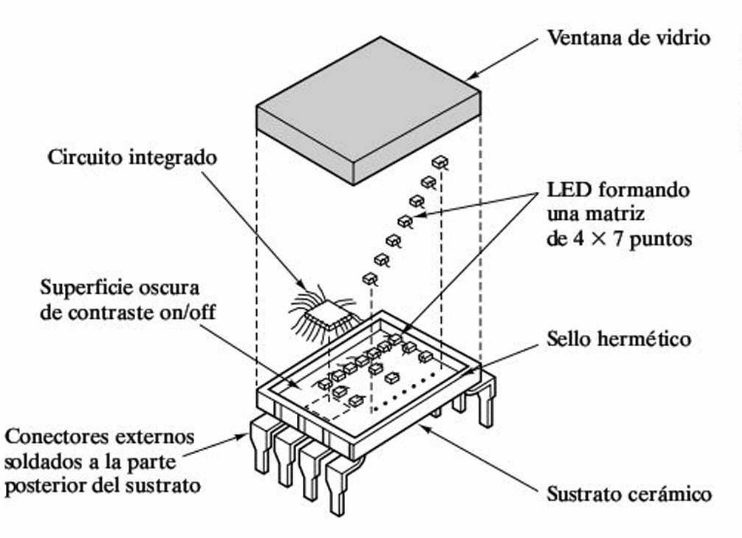


Figura 20.21. Esquema de una pantalla digital hecha con una matriz de diodos luminosos. (De S. Gage *et al.*, *Optoelectronics/Fiber-Optics Applications Manual*, 2nd ed., Hewlett-Packard/McGraw-Hill, NY, 1981.)

POLÍMEROS COMO CONDUCTORES ELÉCTRICOS

En los Capítulos 13 y 15, así como previamente en esta sección, se ha visto el papel convencional de los polímeros como aislantes eléctricos. Sin embargo, a finales de los años 70, el descubrimiento de que el poliacetileno dopado tenía una conductividad relativamente alta abrió la posibilidad de un papel radicalmente distinto para los polímeros en aplicaciones eléctricas. En las dos décadas siguientes, los conductores poliméricos pasaron de ser curiosidades científicas a emplearse en dispositivos electrónicos.

Una característica de los **polímeros electrónicos** es que la cadena macromolecular consiste en enlaces sencillos y dobles alternados. El electrón extra del doble enlace puede moverse a lo largo de la cadena polimérica con relativa facilidad. Se tienen niveles de conducción del orden de los semiconductores, e incluso del comportamiento metálico (Figura 20.22). La denominación de *metales sintéticos* se ha puesto en el uso para este último caso.

Durante varios años después de su descubrimiento, los polímeros electrónicos presentaron un desafío especial debido a su inestabilidad en aire. Desde entonces se han hecho progresos significativos, y ahora estos materiales se pueden procesar en una amplia gama de ambientes, incluyendo disolventes orgánicos e inorgánicos y medios acuosos. Algunos polímeros electrónicos son incluso procesables en fundido.

La investigación sobre estos materiales ha ayudado a especificar los mecanismos de la conducción y a identificar aplicaciones iniciales. Los polímeros se pue-

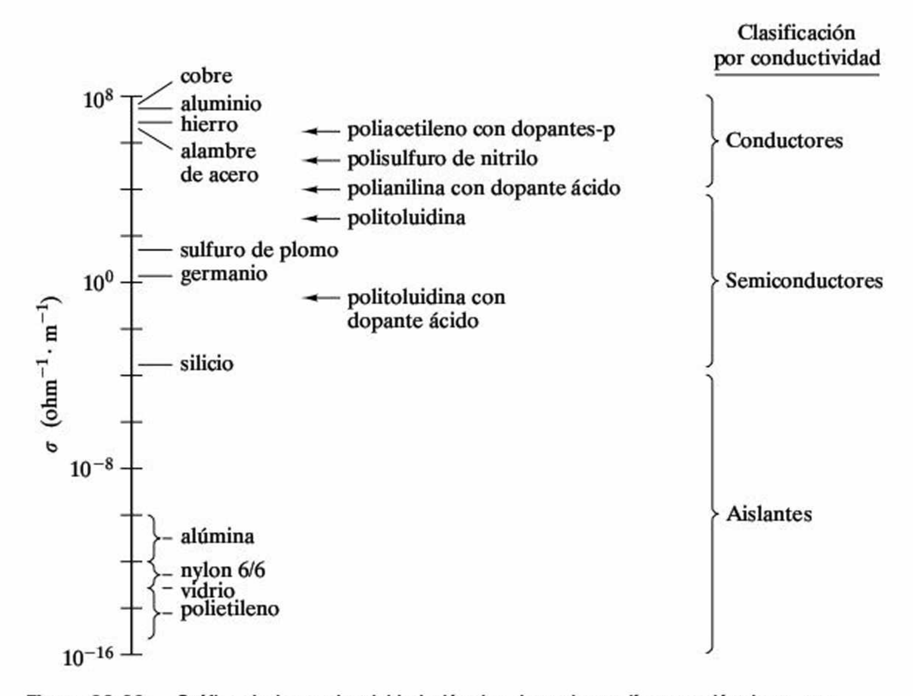


Figura 20.22. Gráfica de la conductividad eléctrica de varios polímeros eléctricos, que desafían la clasificación convencional dada en la Figura 15.28. [De A. J. Epstein, *MRS Bulletin 22*, 19 (1997).]

den utilizar como dispositivos luminescentes. Numerosas aplicaciones dependen de la capacidad del polímero de cambiar sus propiedades ópticas o eléctricas en contacto con distintos ambientes. Los ejemplos incluyen sistemas de liberación de fármacos, efecto fotovoltaico y capas de anticorrosión para aleaciones ferrosas. Otros usos incluyen medios de separación de gases y capas antiestáticas para películas fotográficas.

EJEMPLO 20.3

Con los siguientes datos, indíquense las ventajas económicas de un poliéster termoplástico (coste unitario 4.30 dólares/kg) respecto a un termoestable fenólico (1.21 dólares/kg). Cada pieza que se fabrica pesa 2.9 g. (Supóngase que los costes de la maquinaria son los mismos para los dos materiales y que el coste del trabajo de operario es 10 dólares/h.)

	Fenólico	**Poliéster**
Velocidad de producción	70%	95%
Tiempo por ciclo de fabricación/máquina	35 s	20 s
Número de piezas fabricadas/ciclo	4	4
Número de máquinas manejadas por un solo operario	1	5

Solución

En primer lugar, los costes unitarios verdaderos de los materiales (corregidos con la productividad) serían

$$\text{fenólico: } \frac{1.21 \text{ dólares/kg}}{0.70} = 1.73 \text{ dólares/kg}$$

y

$$\text{poliéster: } \frac{4.30 \text{ dólares/kg}}{0.95} = 4.53 \text{ dólares/kg.}$$

Por lo tanto, el coste neto del material por pieza es

$$\begin{aligned}\text{fenólico: } 1.73 \text{ dólares/kg} \times 2.9 \text{ g/pieza} \times 1 \text{ kg/1000 g} &= 0.005 \text{ dólares/pieza}\\ &= 0.5 \text{ céntimos/pieza}\end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}\text{poliéster: } 4.53 \text{ dólares/kg} \times 2.9 \text{ g/pieza} \times 1 \text{ kg/1000 g} &= 0.013 \text{ dólares/pieza}\\ &= 1.3 \text{ céntimos/pieza.}\end{aligned}$$

(La mayor velocidad de producción para el poliéster no puede, por sí sola, superar el mayor coste inherente al material.)

Sin embargo, los costes netos del trabajo son

$$\text{fenólico: } \frac{10\ \$/\text{hora}}{\text{operador}} \times 1 \text{ operador} \times \frac{35\ \text{s/ciclo}}{4\ \text{piezas/ciclo}} \times \frac{1\ \text{hora}}{3600\ \text{s}} = 0.024 \text{ dólares/pieza}$$

y

$$\text{poliéster: } \frac{10\ \$/\text{hora}}{\text{operador}} \times \frac{1}{5} \text{ operador} \times \frac{20\ \text{s/ciclo}}{4\ \text{piezas/ciclo}} \times \frac{1\ \text{hora}}{3600\ \text{s}} = 0.003 \text{ dólares/pieza}$$

El coste total (materiales + trabajo) es, por lo tanto,

$$\text{fenólico: } (0.005 \text{ dólares} + 0.024 \text{ dólares})/\text{pieza} = 0.029 \text{ dólares/pieza} = 2.9 \text{ centavos/pieza}$$

y

$$\text{poliéster: } (0.013 \text{ dólares} + 0.003 \text{ dólares})/\text{pieza} = 0.016 \text{ dólares/pieza} = 1.6 \text{ centavos/pieza}$$

La gran reducción de los costes del trabajo dan una ventaja económica neta al poliéster.

PROBLEMA 20.3

En el Ejemplo 20.3 se calculó el ahorro de costes debidos al procesado más económico de un termoplástico. El factor más importante es la capacidad de un único operario de trabajar con varias máquinas de fabricación de termoplásticos. ¿Por cuánto debería incrementarse este parámetro de «operario de maquinaria» en los termoestables para que los dos materiales tuvieran exactamente el mismo precio?

20.4. MATERIALES Y MEDIO AMBIENTE

En el Capítulo 19, se vieron las distintas maneras que pueden limitar el empleo de los materiales por su reacción con el ambiente. Como ingenieros, somos cada vez más responsables de asegurar que, alternativamente, los materiales de ingeniería no afectan al ambiente en el cual todos nosotros debemos vivir. El reciclado es una manera eficaz de limitar el impacto de los materiales en el ambiente.

ASPECTOS AMBIENTALES DEL DISEÑO

En la Sección 20.3 se vio con cierto detalle el estudio de un caso en el cual el acero convencional de silicio fue sustituido por los metales amorfos en núcleos de transformador. Las fuerzas impulsoras para esta sustitución de los materiales

eran económicas y ambientales. La reducción de pérdidas en el núcleo de los metales amorfos lleva a reducciones sustanciales en costes energéticos y emisiones contaminantes.

Las autoridades públicas están dictando cada vez más normas para la reducción de emisiones contaminantes, sin importar si esta reducción reporta ventajas económicas a la industria. En Estados Unidos, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) tiene numerosas regulaciones con respecto a normas ambientales. La legislación ambiental más importante de las tres últimas décadas se resume en la Tabla 20.9. La aplicación de estas regulaciones por el EPA está dentro del código penal. Regulaciones similares también existen a nivel de Estado. Los incentivos para conseguir la conformidad con la legislación ambiental son suficientemente grandes para que se hayan desarrollado estrategias sistemáticas con el fin de asegurar que el proceso de diseño de la ingeniería incorpora la conformidad reguladora. Específicamente, el **diseño para el ambiente** (DFE) incluye realizar una **valoración del ciclo vital** (LCA), una evaluación de los impactos ambientales y de la energía empleada en la fabricación de un producto dado. La **valoración de impacto ambiental** (EIA) se relaciona con el LCA y se ilustra en la Figura 20.23. El EIA sirve para estructurar el estudio del impacto de emisiones y para identificar los potenciales problemas. Desde luego, las regulaciones ambientales han generado un nuevo vocabulario. Algunos han etiquetado este ejercicio total de diseño consciente con el medio ambiente como **ingeniería verde**.

Un ejemplo del reto para los ingenieros de materiales es el «estándar nacional de emisión de agentes contaminantes peligrosos del aire» (NESHAPS), que es la sección 112, sección 40 del «Clean Air Act» (*véase* la Tabla 20.9). NESHAPS regula las emisiones de los productos químicos enumerados en la Tabla 20.10; algunas combinaciones de estos pueden ser subproductos de muchas de las tecnologías de materiales y procesos citados en este libro.

Las partículas volantes conocidas como aerosoles atmosféricos están muy vigiladas por las regulaciones ambientales. La potencial toxicidad de esa contaminación es ya conocida. En un desgraciado episodio ocurrido en Londres durante 1952, miles de niños y de ancianos murieron a consecuencia de altos niveles de hollín y dióxido de azufre. Desde el «Clean Air Act» de 1970, la EPA ha limitado los niveles de partículas atmosféricas. Inicialmente, el reglamento se refería a diámetros de partícula hasta de 50 μm. Estudios de salud demostraron, sin embargo, que las partículas gruesas son expelidas con seguridad de las vías aéreas superiores del cuerpo. Desde 1987, la EPA impone restricciones solamente a partículas de menos de 10 μm de diámetro, designado simplemente PM10. Varios estudios de salud en los años 90 han sugerido que el riesgo más grande viene de una escala aún más fina de aerosoles; a saber, aquellos con 2.5 μm de diámetro o menos (PM2.5). Un ejemplo detallado de la distribución de partículas dentro de una muestra PM2.5 de un ambiente urbano industrializado se presenta en la Tabla 20.11. La identificación química de estas partículas fue hecha por XRF, técnica explicada en la Sección 19.11, y con otra técnica afín, conocida como **emisión de rayos X inducida por protones** (PIXE), en la cual un haz de protones de gran energía (en lugar de fotones de rayos X) se utiliza para estimular la emisión de radiaciones características. Como tal, el PIXE es también muy similar a EDX,

Tabla 20.9. Legislación ambiental en Estados Unidos de América[a].

Clean Air Act, 1970	Lista de productos químicos controlados, que permitió a la EPA valorar riesgos y actuar para prevenir daños. Se permite aplicar la ley aunque no se haya probado el daño. En 1990, se estableció el MACT (Control Máximo Alcanzable) en lugar de anteriores normas de salud. Los nivele de emisión están fijados por la EPA o los estados (1996, 1977, 1990, 1995).
Clean Water Act, 1972	Da a la EPA autoridad para controlar los vertidos industriales al agua y para imponer requisitos a las industrias, con especial control de descargas tóxicas que requieran medidas de seguridad y obras para reducir los derrames a la red fluvial.
Toxic Substances Control Act, 1976	Se evalúan los efectos sobre la salud y el ambiente de todas las nuevas sustancias.
Resource Conservation and Recovery Act, 1976	Establece un control de los residuos peligrosos, clarificando cuestiones sobre la eliminación de residuos.
CERCLA, 1980	Versión corregida del texto anterior, clarifica las responsabilidades de las partes que intervienen en la gestión de materias peligrosas. Se establece un presupuesto para acciones correctivas (en 1984, la EPA había identificado 378 000 lugares que lo requerían).
Hazardous and solid waste Amendements, 1984	Establece acciones estatales para mejorar la gestión de residuos peligrosos.
EPCRA, 1986	La sección 313 del Título III de este texto incluye el TRI (Inventario de escapes tóxicos), que registra la emisión de productos tóxicos, y establece multas.
Pollution Prevention Act, 1990	Establece una jerarquía para evitar la polución y reducir las emisiones. Las empresas obligadas a declarar el TRI, deben también declarar las acciones correctoras tomadas.
Acciones y medidas no legislativas	
Auditorías ambientales, 1986	La EPA intenta formalizar el procedimiento de realización de estas auditorías mediante un protocolo general.
Proyecto de tóxicos industriales, 1991	Las empresas con gran volumen de emisión de los 17 productos químicos más frecuentes en el TRI deben reducir la emisión al 50% en 1995, como medida voluntaria. Se impulsa una ética en los negocios de no contaminación.

[a] De S. T. Fleischmann, «Environmental Aspects of Design», en *ASM Handbook*, Vol. 20, *Materials Selection and Design*, ASM International, Materials Park, OH, 1997, pp. 131-138.

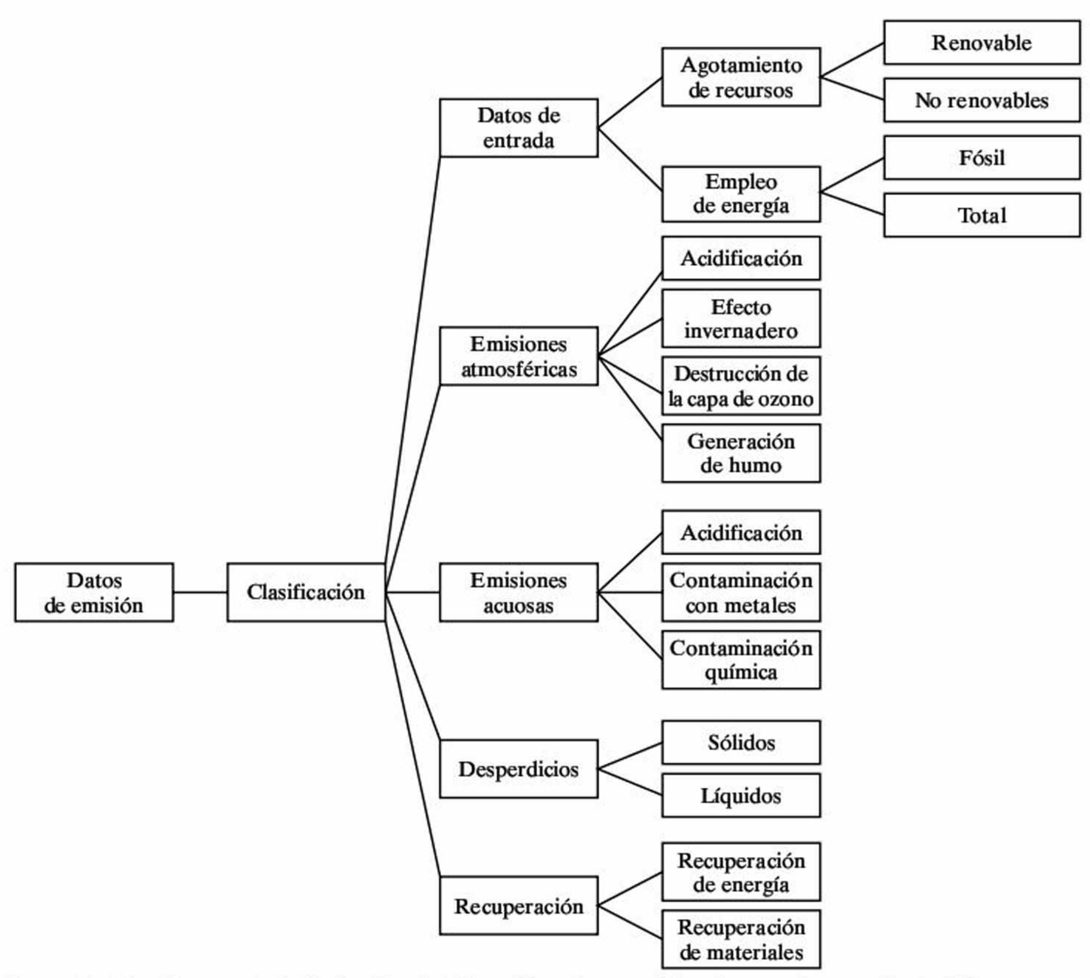


Figura 20.23. Esquema de la «Evaluación de daño ambiental» por emisión de contaminantes. [De L. Holloway *et al.*, *Materials and Design*, 15, 259 (1994).]

igualmente explicado en la Sección 19.11. Las tres técnicas, XRF, EDX y PIXE, se diferencian solamente en el tipo de estímulo para la emisión característica de rayos X (fotones de rayos X, electrones y protones, respectivamente).

RECICLADO

Los materiales que sean altamente inertes en su ambiente son candidatos para el **reciclado**. La lata de aluminio de las bebidas es un ejemplo típico. El caso opuesto sería un material que es totalmente biodegradable. Un ejemplo sería la servilleta de papel, que pudiera ser un agente contaminante visual temporal, pero, después de un periodo relativamente corto, se degradaría. Puede haber ahorros significativos de energía y una reducción en la emisión de contaminantes si materiales como el aluminio se reciclan.

La Tabla 20.12 resume el reciclabilidad de las cinco categorías de los materiales de la ingeniería analizados en este libro. Entre los metales, las aleaciones de

Tabla 20.10. Productos químicos incluidos en la Norma de contaminantes aéreos peligrosos[a].

Asbesto
Benceno
Berilio
Emisiones de los hornos de coke
Mercurio
Cloruro de vinilo
Arsénico
Rn-222
Radioisótopos
Cobre
Níquel
Fenol
Cinc y óxido de cinc

[a] De S. T. Fleischmann, «Environmental Aspects of Design», en *ASM Handbook*, Vol. 20, *Materials Selection and Design*, ASM International, Materials Park, OH, 1997, pp. 131-138.

Tabla 20.11. Distribución de polvos metálicos $\leqslant 2.5\ \mu m$ PM2.5 en ambiente urbano[a].

	Concentración (ng/m^3) según tamaño:				
	0.069-0.24 μm	**0.24-0.34 μm**	**0.34-0.56 μm**	**0.56-1.15 μm**	**1.15-2.5 μm**
Vanadio	2.5	6.10	10.5	12.2	8.60
Níquel	1.3	4.40	7.7	4.5	0.50
Cinc	17.6	46.30	140.4	189.4	39
Selenio	<0.3	0.32	3.0	1.4	0.65
Plomo	71.4	47.60	59.9	69.9	25.40

[a] Valores promedio recogidos en un periodo de seis días, en noviembre 1987, Long Beach, California, by T. A. Cahill *et al*., University of California, Davis.

aluminio son ejemplos excelentes para el reciclaje. El consumo energético en el reciclado del aluminio es pequeño comparado con el necesario para su producción inicial. Muchas aleaciones de aluminio comerciales se han diseñado para acomodar la contaminación de impurezas. Muchas otras aleaciones, ferrosas y no ferrosas, son reciclables. Las dificultades en el reciclado de metales vienen del diseño de la estructura, más que la naturaleza de una aleación aislada. Como ejemplos se incluyen el acero galvanizado (revestido con cinc) introducido en la Sección 19.6 y los remaches unidos a componentes no metálicos. Las combinaciones de materiales son difíciles de reciclar.

Los envases de vidrio también se deben reciclar al igual que las latas de aluminio. La fabricación del envase de vidrio incorpora rutinariamente una combinación de material de vidrio reciclado (llamado «cullet») y materias primas (arena de síli-

Tabla 20.12. Características de reciclado de los cinco grupos de materiales.

Categoría	Características
Metales	Muchas aleaciones comerciales son reciclables. Las latas de aluminio son un buen ejemplo. Se hace difícil cuando se juntan distintos materiales.
Cerámicos y vidrios	Los cerámicos cristalinos no se reciclan generalmente. Los envases de vidrio son frecuentemente reciclados. Se hace difícil cuando se juntan distintos materiales.
Polímeros	Existe un sistema de codificación para los termoplásticos. Los termoestables no son reciclables. Los elastómeros, excepto los elastómero-termoplásticos, son difíciles de recuperar.
Materiales compuestos	Su naturaleza de material mezcla hace el reciclado muy difícil.
Semiconductores	La reutilización de obleas, eliminando el circuito impreso en la superficie, es una práctica habitual. Se pueden reciclar otros residuos sólidos y productos químicos.

ce y carbonatos de sodio y de calcio). Este empleo de vidrio reciclado permite un mayor rendimiento y reduce la emisión de contaminantes. Sin embargo, se requiere clasificar el vidrio reciclado según el tipo (botella frente a vidrio plano) y el color (transparente contra varios colores). También, los envases de vidrio con una capa polimérica constituyen un ejemplo adicional de cómo las combinaciones de materiales distintos hacen el reciclaje más difícil. En contraste con los vidrios, los productos de cerámica cristalinos, en general, no se reciclan.

Existe un código para reciclado que se aplica rutinariamente a una variedad de envases poliméricos, especialmente en alimentación y bebida. Como cuestión práctica, el reciclaje de polímeros resulta efectivo solamente para los materiales termoplásticos, tales como poli-etilen-tereftalato (PET), polietileno (PE) y polypropileno (PP). La presencia de rellenos y cargas que son difíciles de separar dificulta el reciclaje. Los polímeros termoestables no son favorables para el reciclaje. El caucho, una vez que esté vulcanizado, se comporta como un polímero termoestable y no se recicla generalmente. Los neumáticos usados se acumulan en vertederos. Una ventaja importante de los elastómeros termoplásticos está, según se vio en la Sección 13.3, en su reciclabilidad.

Los materiales compuestos son, por definición, combinación de diversos componentes materiales y son prácticamente imposibles de reciclar.

El elevado coste asociado a la producción de obleas de silicio de alta calidad para la industria del semiconductor ha generado un mercado de reutilización. Se pueden eliminar los circuitos impresos en la superficie, por procedimientos mecánicos o químicos, y recuperar una oblea más fina, conveniente para su utilización de oblea de prueba. Además, las operaciones de fabricación de semiconductores son analizadas por las agencias reguladoras para maximizar el reciclaje sólido y de productos químicos. Grandes volúmenes de materiales de empaquetado poliméricos se reciclan rutinariamente en los laboratorios de fabricación de semiconductores.

EJEMPLO 20.4

Empleando los datos del Ejemplo 19.11, calcúlese la energía del fotón K_α que debería ser usada para el análisis de partículas de hierro de tamaño PM2.5, mediante la técnica PIXE.

SOLUCIÓN

Como se dijo en la definición, la técnica PIXE difiere del XRF y EDX sólo en la forma de excitación, no en el tipo de radiación X resultante característica. Por tanto,

$$E_{K_\alpha} = |E_K - E_L| = |-7112 \text{ eV} - (-708 \text{ eV})| = 6404 \text{ eV}.$$

PROBLEMA 20.4

Como en el Ejemplo 20.4, calcúlese la energía del fotón K_β que debería ser usada para el análisis de partículas de hierro de tamaño PM2.5, mediante la técnica PIXE.

RESUMEN

Las muchas propiedades de los materiales que se definieron en los 19 primeros capítulos de este texto se convierten en los parámetros de diseño que guían a los ingenieros en la selección de los materiales para un diseño de ingeniería determinado. Estos parámetros de diseño de ingeniería dependen a menudo del procesado del material.

A la hora de seleccionar materiales estructurales, se plantea en primer lugar, una competencia entre los cuatro tipos apuntados en la Parte II. Una vez que se ha elegido una determinada categoría, se debe identificar un material concreto como la opción óptima. En general, debe alcanzarse un equilibrio entre resistencia y ductilidad. Incluso los relativamente frágiles cerámicos y vidrios pueden encontrar aplicaciones estructurales basadas en propiedades como su resistencia a la temperatura y su durabilidad química. La mejora de la tenacidad está ampliando sus posibilidades de diseño. Los vidrios y los polímeros se pueden seleccionar como materiales estructurales debido a sus propiedades ópticas. Los últimos aspectos de diseño para cualquier material estructural son la degradación ambiental y la prevención del fallo.

La selección de materiales electrónicos empieza con la definición de la necesidad de alguna de las tres categorías: conductor, aislante o semiconductor. La selección de los semiconductores forma parte de un complicado proceso de diseño de ingeniería que lleva a circuitos eléctricos cada vez más complejos y miniaturizados. El estudio de los materiales magnéticos metálicos y cerámicos del Capítulo 18 proporcionó unas ideas generales claras sobre la selección de los materiales adecuados para aplicaciones magnéticas específicas. Tanto para la categoría estructural como para la electrónica/magnética, la selección de materiales se ilustra mejor con el estudio de casos concretos.

Como ingenieros, debemos ser cada vez más conscientes de nuestra responsabilidad con el ambiente. Agencias gubernamentales, como la EPA (Environmental Protection Agency) supervisan un amplio conjunto de regulaciones. El análisis ambiental se ha convertido en parte de la práctica profesional. La definición de contaminantes aéreos peligrosos se ha ampliado a polvos finos, subproductos de muchos procesos de ingeniería de materiales. Con el reciclado de muchos materiales se consigue ahorro de energía y disminución de la contaminación.

TÉRMINOS CLAVE

aerosol
anchura espectral
biomaterial
diodo electroluminiscente
diseño ambiental
emisión de rayos X estimulada por protones
estructura de panal de abeja
evaluación del impacto ambiental
ingeniería verde
mapas de Ashby
material biológico
material compuesto estructural
PM10
PM2.5
polímero electrónico
prótesis
reciclado
valoración del ciclo de vida

REFERENCIAS

ASM Handbook, Vol. 20: Materials Selection and Design, ASM International, Materials Park, OH, 1997.

Ashby, M. F., *Materials Selection in Engineering Design*, Butterworths-Heinemann, Oxford, 1999.

Ashby, M. F. y **D. R. H. Jones,** *Engineering Materials—An Introduction to Their Properties and Applications*, Butterworths-Heinemann, Oxford, 1996.

Ashby, M. F. y **D. R. H. Jones,** *Engineering Materials—An Introduction to Microstructures, Processingand Design*, 2nd ed., Butterworths-Heinemann, Oxford, 1998.

Dorf, R. C., *Electrical Engineering Handbook*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2000.

Shackelford, J. W., W. Alexander y **J. S. Park,** *CRC Practical Handbook of Materials Selection*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2001.

PROBLEMAS

Al comienzo de este capítulo se hizo notar que la selección de materiales es un asunto complicado y los ejemplos preliminares son un tanto ideales. Como en capítulos anteriores, se continuará evitando problemas que sean subjetivos para el alumno. El Capítulo 20 también ha mantenido los problemas en un estilo objetivo. La gran cantidad de problemas subjetivos relacionados con la selección de materiales se deja a cursos más avanzados o a las experiencias propias como ingenieros activos en el «mundo real».

Sección 20.1 • Propiedades de los materiales: parámetros de diseño de ingeniería

20.1. Un contratista del gobierno necesita usar aceros de herramientas con una resistencia a tracción $\geqslant$ 1000 MPa y un alargamiento $\geqslant$ 15 por ciento. ¿Qué aleaciones de las Tablas 20.1 y 20.2 cumplirían esta especificación?

20.2. ¿Qué otras aleaciones cumplirían las especificaciones si el contratista del gobierno del Problema 20.1 permitiera la selección de aceros de herramientas con una resistencia a tracción $\geqslant$ 1000 MPa y un alargamiento $\geqslant$ 10 por ciento?

20.3. Para seleccionar una fundición de hierro dúctil para una aplicación de alta resistencia/baja ductilidad, se dispone de dos tablas en una referencia estándar (*véase* página siguiente).

Si las especificaciones requieren un hierro dúctil con una resistencia a tracción $\geqslant$ 550 MPa y un alargamiento $\geqslant$ 5 por ciento, ¿qué aleaciones de esas tablas serían apropiadas?

Resistencia a tracción de hierros dúctiles	
Grado o clase	**R. T. (MPa)**
Clase C	345
Clase B	379
Clase A	414
65-45-12	448
80-55-06	552
100-70-03	689
120-90-02	827

Alargamiento de hierros dúctiles	
Grado o clase	**Alargamiento (%)**
120-90-02	2
100-70-03	3
80-55-06	6
Clase B	7
65-45-12	12
Clase A	15
Clase C	20

20.4. Para seleccionar una fundición de hierro dúctil para una aplicación de baja resistencia/alta ductilidad, ¿cuál de las aleaciones del Problema 20.3 cumpliría las especificaciones de una resistencia a tracción $\geqslant 350$ MPa y un alargamiento $\geqslant 15$ por ciento?

20.5. Para seleccionar un polímero para una aplicación de un encapsulado electrónico, se encuentran las dos tablas siguientes en una referencia estándar:

Resistividad volumétrica de polímeros	
Polímero	**Resistividad ($\Omega \cdot$m)**
epoxy	1×10^5
fenólico	1×10^9
acetato de celulosa	1×10^{10}
poliéster	1×10^{10}
cloruro de polivinilo	1×10^{12}
nylon 6/6	5×10^{12}
acrílico	5×10^{12}
polietileno	5×10^{13}
poliestireno	2×10^{14}
policarbonato	2×10^{14}
polipropileno	2×10^{15}
PTFE	2×10^{16}

Conductividad térmica de polímeros	
Polímero	**Conductividad (J/s·m·K)**
poliestireno	0.12
cloruro de polivinilo	0.14
policarbonato	0.19
poliéster	0.19
acrílico	0.21
fenólico	0.22
PTFE	0.24
acetato de celulosa	0.26
polietileno	0.33
epoxy	0.52
polipropileno	2.2
nylon 6/6	2.9

Si las especificaciones requieren un polímero con una resistividad volumétrica $\geqslant 10^{13}\ \Omega \cdot$m y una conductividad térmica $\geqslant 0.25$ J/s·m·K, ¿qué polímeros de estas tablas serían adecuados?

20.6. Revisando las características de los polímeros elegidos en el Problema 20.5, ciertos aspectos relacionados con las características del producto llevan al establecimiento de unas especificaciones más estrictas. ¿Qué polímeros tendrían una resistividad volumétrica $\geqslant 10^{14}\ \Omega \cdot$m y una conductividad térmica $\geqslant 0.35$ J/s·m·K?

20.7. En una fotocopia de la Figura 20.4, represéntense los datos módulo-densidad de **(a)** acero al carbono 1040, **(b)** aluminio 2048, **(c)** Ti-5 Al-2.5 Sn. Obténganse los datos de módulo de la Tabla 6.2, y aproxímese la densidad por la especie pura Fe, Al, Ti dados en Apéndice 1.

20.8. Sobre una fotocopia de la Figura 20.4, represéntense los datos módulo-densidad de **(a)** alúmina sinterizada, Tabla 6.5, **(b)** polietileno de alta densidad, Tabla 6.7, **(c)** compuesto vidrio E/epoxy, Tabla 14.12. Tómense como densidades 3.8, 1.0, 1.8 Mg/m^3, respectivamente.

Sección 20.2 • Selección de materiales estructurales: estudio de casos

20.9. Utilícese la Ecuación 20.4 para calcular la masa de un mástil de windsurf en CFRP con una longitud de 4.6 m, 18 mm de radio exterior, factor de forma $\phi = 5$ y densidad 1.5 Mg/m^3.

20.10. Repítase el Problema 20.9 para calcular la masa de un mástil de windsurf en CFRP con una longitud de

4.6 m, 17 mm de radio exterior, factor de forma $\phi = 4$ y densidad 1.8 Mg/m^3.

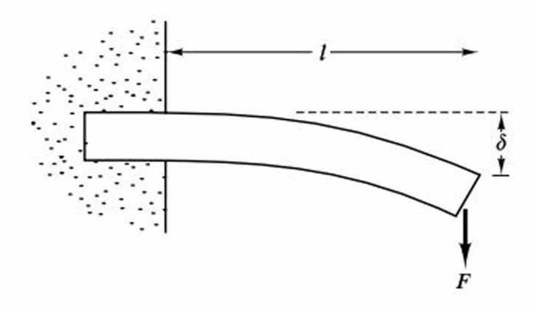
20.11. El Boeing 767 utiliza un material compuesto reforzado con Kevlar en su bodega de carga. La estructura pesa 125 kg. **(a)** ¿Qué ahorro de peso representa comparado con una estructura de aluminio del mismo volumen? (Por simplicidad, utilícese la densidad del aluminio puro. Un cálculo de la densidad del material compuesto de Kevlar se hizo en el Problema 10.4.) **(b)** ¿Qué ahorro anual de combustible representa esta sustitución de materiales?

20.12. ¿Cuál es el ahorro anual en combustible consecuencia de la sustitución de la aleación de Al—Li descrita en el Problema 11.7?

20.13. Considérese un programa de inspección para los vástagos femorales de Ti−6Al−4V de una THR. ¿Sería adecuada la capacidad de detectar un tamaño de grieta de 1 mm para evitar una fractura rápida? Utilícense los datos de la Tabla 8.3 y supóngase una carga máxima de cinco veces el peso corporal de un paciente atlético de 90 kg. El área transversal del vástago es de 650 mm^2.

20.14. Considérese un programa de inspección para una aplicación más tradicional de la aleación Ti−6Al−4V estudiada en el Problema 20.13. ¿Es apropiada la capacidad de detectar un tamaño de grieta de 1 mm para una pieza de una estructura aeroespacial cargada hasta un 90 por ciento del límite elástico dado en la Tabla 6.2?

20.15. Considérese la carga de una viga en voladizo simple:



Según la mecánica elemental, se puede demostrar que la masa de la viga sometida a una deflexión, δ, por una fuerza, F, viene dada por

$$M = (4l^5F/\delta)^{1/2}(\rho^2/E)^{1/2},$$

donde ρ es la densidad, E es el módulo elástico, y los otros términos están definidos en la figura. Obviamente, la masa de esta pieza estructural se hace mínima, para una carga dada, minimizando ρ^2/E. Con los datos del Problema 10.49, ¿cuál de esos materiales sería la elección óptima para este tipo de aplicación estructural? (Los módulos se pueden obtener, de forma general, de las Tablas 6.2 y 14.12. El módulo del hormigón armado se puede tomar igual a 47×10^3 MPa.)

20.16. ¿Cómo se modificaría la selección del material del Problema 20.15 si se incluyese el coste en la minimización?

Sección 20.3 • Selección de materiales electrónicos y magnéticos: estudio de casos

20.17. Verifíquese el coste total del núcleo de metal amorfo de la Tabla 20.7.

20.18. Repítase el Problema 20.17, con un núcleo de acero al silicio de la Tabla 20.7.

20.19. Al comparar dos polímeros termoplásticos para su uso en la producción de cajas de fusibles (masa = 5 g) en un nuevo automóvil, se dispone de los siguientes datos:

	Poliéster 1	Poliéster 2
Coste/kg	4.25 $	4.50 $
Velocidad de producción	95%	92%
Tiempo por ciclo	25 s	20 s

Suponiendo que los otros factores de producción son comparables e iguales a los parámetros del poliéster del Problema 20.3 del texto, llévese a cabo una comparación económica y recomiéndese una elección entre estos dos polímeros de ingeniería.

20.20. Dado que la conductividad térmica, k, de una soldadura 95 Pb:5 Sn usada en la tecnología flip-chip es de 63 J/(s·m·K), calcúlese la velocidad de transmisión de calor a través de una serie de 100 bolas de soldadura con un diámetro medio de 100 μm y un grosor de 75 μm. La temperatura del chip puede tomarse igual a 80 °C y la del sustrato 25 °C. (Recuérdese el estudio de transferencia de calor de la Sección 7.3.)

20.21. Ténganse en cuenta las siguientes consideraciones de diseño para un dispositivo en estado sólido típico, una célula de memoria en un transistor de efecto campo (FET). La célula contiene una película delgada de SiO_2, que funciona como un pequeño condensador. Se quiere

que el condensador sea lo más pequeño posible, pero suficientemente grande para que una partícula de radiación α no provoque errores en la señal de 5 V de funcionamiento. Para asegurar este resultado, las especificaciones de diseño requieren un condensador con una capacidad (= [densidad de carga × área]/voltaje) de 50×10^{-15} cul/volt. ¿Qué área se necesita para el condensador si el grosor de SiO_2 es de 1 μm? (Téngase en cuenta que la constante dieléctrica del SiO_2 es 3.9 y recuérdese el análisis de la capacidad de la Sección 15.4.)

20.22. Si las especificaciones del dispositivo presentado en el Problema 20.21 se cambian de forma que se requiera una capacidad de 70×10^{-15} cul/volt pero el área está fijada por el diseño del circuito completo, calcúlese el grosor apropiado de la película de SiO_2 para el diseño modificado.

20.23. Calcule el ancho de banda, E_g, que corresponde a los LED en la Tabla 20.8 **(a)** GaP y **(b)** GaAsP.

20.24. Repítase el Problema 20.23 para los LED de la Tabla 20.8 **(a)** GaAs y **(b)** InGaAs.

Sección 20.4 • Materiales y medio ambiente

20.25. Dado los datos siguientes para las energías de enlace de la capa K de los polvos metálicos enumerados en la Tabla 20.11, calcúlense las longitudes de onda máximas de la radiacón X necesaria para crear la radiación K_α para cada uno de los elementos. (Recuérdese el mecanismo ilustrado por la Figura 19.30.)

Elemento	E_K (keV)
V	5.465
Ni	8.333
Zn	9.665
Se	12.66
Pb	88.02

20.26. Con los datos del Problema 20.25, calcúlese la energía cinética mínima del protón necesaria para crear la radiación de K_α para cada uno de los elementos enumerados en la Tabla 20.11.

• 20.27. Los datos de la Tabla 20.11 vienen directamente de un espectro PIXE, en el cual las intensidades máximas, proporcionales a la concentración de cada elemento, se trazan en el eje vertical contra las energías características de la radiación trazadas en el eje horizontal de energía. Dados los datos siguientes, bosquéjese un espectro de PIXE para la muestra del tamaño de polvos más finos de la Tabla 20.11 (la columna de la izquierda para 0.069-0.24 μm):

Elemento	EK_α (keV)
V	4.95
Ni	7.47
Zn	8.63
Se	11.21
Pb	74.25

• 20.28. Repítase el Problema 20.27 para la muestra más gruesa de tamaño de polvos de la Tabla 20.11 (la columna de la derecha para 1.15-2.5 μm).

• 20.29. Utilícense los principios introducidos en el Problema 19.37 para bosquejar un espectro dispersivo de la longitud de onda para la muestra del tamaño de polvos más fina del Problema 20.27. En este caso, las intensidades máximas, proporcionales a la concentración de cada elemento, se trazan en el eje vertical frente a las longitudes de onda características de la radiación trazadas en el eje horizontal de la longitud de onda (en unidades de nm).

• 20.30. Repítase el Problema 20.29 para la muestra más gruesa de tamaño de polvos de la Tabla 20.11.

20.31. Indíquese si los sistemas siguientes de los materiales serían fáciles o difíciles de reciclar: **(a)** los herrajes de acero fijados al asiento de una silla de plástico; **(b)** las bolsas para comida congelada hechas de polietileno de baja densidad. Explíquense las respuestas.

20.32. Repítase el Problema 20.31 para **(a)** las bandejas poliméricas usadas para llevar los dispositivos electrónicos localmente en una planta de fabricación y **(b)** las botellas poliméricas con las etiquetas de papel bien adheridas.

20.33. Repítase el Problema 20.31 para **(a)** los borradores de goma del desecho en una fábrica de lápices y **(b)** la tubería del polipropileno del desagüe en una instalación fabril.

20.34. Repítase el Problema 20.31 para **(a)** un volumen grande de papel de aluminio (bien lavado) de una cocina industrial y **(b)** las piezas eléctricas del fenol-formol del desecho en una fábrica.

APÉNDICES

Apéndice 1. Datos físicos y químicos de los elementos químicos
Apéndice 2. Radio atómico y radio iónico de los elementos químicos
Apéndice 3. Constantes y factores de conversión
Apéndice 4. Propiedades de los materiales estructurales
Apéndice 5. Propiedades electrónicas, ópticas y magnéticas de los materiales
Apéndice 6. Ensayos de caracterización de materiales

APÉNDICE 1

DATOS FÍSICOS Y QUÍMICOS DE LOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Número atómico	Elemento	Símbolo	Configuración electrónica[a] (número de electrones en cada nivel)																		Masa atómica[a] (uma)	Densidad del sólido[b] (a 20 °C) ($Mg/m^3 = g/cm^3$)	Estructura cristalina[c] (a 20 °C)	Temperatura[d] de fusión(°C)	Número atómico
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s					
1	Hidrógeno	H	1																		1.008			−259.34 (P.T.)	1
2	Helio	He	2																		4.003			−271.69	2
3	Litio	Li	Núcleo de helio	1																	6.941	0.533	bcc	180.6	3
4	Berilio	Be		2																	9.012	1.85	hcp	1.289	4
5	Boro	B		2	1																10.81	2.47		2092	5
6	Carbono	C		2	2																12.01	2.27	hex.	3826 (T.S.)	6
7	Nitrógeno	N		2	3																14.01			−210.0042 (P.T.)	7
8	Oxígeno	O		2	4																16.00			−218.789 (P.T.)	8
9	Flúor	F		2	5																19.00			−219.67 (P.T.)	9
10	Neón	Ne		2	6																20.18			−248.587 (P.T.)	10
11	Sodio	Na	Núcleo de neón			1															22.99	0.966	bcc	97.8	11
12	Magnesio	Mg				2															24.31	1.74	hcp	650	12
13	Aluminio	Al				2	1														26.98	2.70	fcc	660.452	13
14	Silicio	Si				2	2														28.09	2.33	dia. cub.	1414	14
15	Fósforo	P				2	3														30.97	1.82	ortho.	44.14	15
																						(blanco)		(blanco)	
16	Azufre	S				2	4														32.06	2.09	ortho.	115.22	16
17	Cloro	Cl				2	5														35.45			−100.97 (P.T.)	17
18	Argón	Ar				2	6														39.95			−189.352 (P.T.)	18
19	Potasio	K	Núcleo de argón						1												39.10	0.862	bcc	63.71	19
20	Calcio	Ca							2												40.08	1.53	fcc	842	20
21	Escandio	Sc						1	2												44.96	2.99	fcc	1541	21
22	Titanio	Ti						2	2												47.90	4.51	hcp	1670	22
23	Vanadio	V						3	2												50.94	6.09	bcc	1910	23
24	Cromo	Cr						5	1												52.00	7.19	bcc	1863	24
25	Manganeso	Mn						5	2												54.94	7.47	cubic	1246	25
26	Hierro	Fe						6	2												55.85	7.87	bcc	1538	26
27	Cobalto	Co						7	2												58.93	8.8	hcp	1495	27
28	Níquel	Ni						8	2												58.71	8.91	fcc	1455	28
29	Cobre	Cu						10	1												63.55	8.93	fcc	1084.87	29
30	Cinc	Zn						10	2												65.38	7.13	hcp	419.58	30
31	Galio	Ga						10	2	1											69.72	5.91	ortho.	29.7741 (P.T.)	31
32	Germanio	Ge						10	2	2											72.59	5.32	dia. cub.	938.3	32
33	Arsénico	As						10	2	3											74.92	5.78	rhomb.	603 (T.S.)	33

Número atómico	Elemento	Símbolo	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	Masa atómica[a] (uma)	Densidad del sólido[b] (a 20 °C) ($Mg/m^3 = g/cm^3$)	Estructura cristalina[c] (a 20 °C)	Temperatura[d] de fusión (°C)	Número atómico
			Configuración electrónica[a] (número de electrones en cada nivel)																						
34	Selenio	Se						10	2	4											78.96	4 81	hex.	221	34
35	Bromo	Br						10	2	5											79.90			−7.25 (P.T.)	35
36	Kriptón	Kr						10	2	6											83.80			−157.385	36
37	Rubidio	Rb	Núcleo de kriptón										1								85.47	1.53	bcc	39.48	37
38	Estroncio	Sr											2								87.62	2.58	fcc	769	38
39	Itrio	Y									1		2								88.91	4.48	hcp	1522	39
40	Circonio	Zr									2		2								91.22	6.51	hcp	1855	40
41	Niobio	Nb									4		1								92.91	8.58	bcc	2469	41
42	Molibdeno	Mo									5		1								95.94	10.22	bcc	2623	42
43	Tecnecio	Tc									6		1								98.91	11.50	hcp	2204	43
44	Rutenio	Ru									7		1								101.07	12.36	hcp	2334	44
45	Rodio	Rh									8		1								102.91	12.42	fcc	1963	45
46	Paladio	Pd									10										106.4	12.00	fcc	1555	46
47	Plata	Ag									10		1								107.87	10.50	fcc	961.93	47
48	Cadmio	Cd									10		2								112.4	8.65	hcp	321.108	48
49	Indio	In									10		2	1							114.82	7.29	fct	156.634	49
50	Estaño	Sn									10		2	2							118.69	7.29	bct	231.9681	50
51	Antimonio	Sb									10		2	3							121.75	6.69	rhomb.	630.755	51
52	Teluro	Te									10		2	4							127.60	6.25	hex.	449.57	52
53	Yodo	I									10		2	5							126.90	4.95	ortho.	113.6 (P.T.)	53
54	Xenón	Xe									10		2	6							131.30			−111.7582 (P.T.)	54
55	Cesio	Cs	Núcleo de xenón														1				132.91	1.91 (−10°)	bcc	28.39	55
56	Bario	Ba															2				137.33	3.59	bcc	729	56
57	Lantano	La													1		2				138.91	6.17	hex.	918	57
58	Cerio	Ce										2					2				140.12	6.77	fcc	798	58
59	Praseodimio	Pr										3					2				149.91	6.78	hex.	931	59
60	Neodimio	Nd										4					2				144.24	7.00	hex.	1021	60
61	Promecio	Pm										5					2				(145)		hex.	1042	61
62	Samario	Sm										6					2				150.4	7.54	rhomb.	1074	62
63	Europio	Eu										7					2				151.96	5.25	bcc	822	63
64	Gadolinio	Gd										7			1		2				157.25	7.87	hcp	1313	64
65	Terbio	Tb										9					2				158.93	8.27	hcp	1356	65
66	Disprosio	Dy										10					2				162.50	8.53	hcp	1412	66
67	Holmio	Ho										11					2				164.93	8.80	hcp	1474	67
68	Erbio	Er										12					2				167.26	9.04	hcp	1529	68
69	Tulio	Tm										13					2				168.93	9.33	hcp	1545	69

Número atómico	Elemento	Símbolo	Configuración electrónica[a] (número de electrones en cada nivel)																		Masa atómica[a] (uma)	Densidad del sólido[b] (a 20 °C) ($Mg/m^3 = g/cm^3$)	Estructura cristalina[c] (a 20 °C)	Temperatura[d] de fusión(°C)	Número atómico
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s					
70	Iterbio	Yb										14					2				173.04	6.97	fcc	819	70
71	Lutecio	Lu										14			1		2				174.97	9.84	hcp	1.663	71
72	Hafnio	Hf										14			2		2				178.49	13.28	hcp	2.231	72
73	Tántalo	Ta										14			3		2				180.95	16.67	bcc	3.020	73
74	Wolframio	W										14			4		2				183.85	19.25	bcc	3.422	74
75	Renio	Re										14			5		2				186.2	21.02	hcp	3.186	75
76	Osmio	Os										14			6		2				190.2	22.58	hcp	3.033	76
77	Iridio	Ir										14			9						192.22	22.55	fcc	2.447	77
78	Platino	Pt									Núcleo de xenón	14			9		1				195.09	21.44	fcc	1769.0	78
79	Oro	Au										14			10		1				196.97	19.28	fcc	1064.43	79
80	Mercurio	Hg										14			10		2				200.59			−38.836	80
81	Talio	Tl										14			10		2	1			204.37	11.87	hcp	304	81
82	Plomo	Pb										14			10		2	2			207.2	11.34	fcc	327.502	82
83	Bismuto	Bi										14			10		2	3			208.98	9.80	rhomb.	271.442	83
84	Polonio	Po										14			10		2	4			(~ 210)	9.2	monoclinic	254	84
85	Astato	At										14			10		2	5			(210)			≈ 302	85
86	Radón	Rn										14			10		2	6			(222)			−71	86
87	Francio	Fr																	1		(223)		bcc	≈ 27	87
88	Radio	Ra																		2	226.03		bct	700	88
89	Actinio	Ac																	1	2	(227)		fcc	1051	89
90	Torio	Th																	2	2	232.04	11.72	fcc	1755	90
91	Protoactinio	Pa														2			1	2	231.04		bct	1572	91
92	Uranio	U														3			1	2	238.03	19.05	ortho.	1135	92
93	Neptunio	Np														4			1	2	237.05		ortho.	639	93
94	Plutonio	Pu														6				2	(244)	19.82	monoclinic	640	94
95	Americio	Am														7				2	(243)		hex.	1176	95
96	Curio	Cm														7			1	2	(247)		hex.	1345	96
97	Berkelio	Bk												Núcleo de radón		9				2	(247)		hex.	1050	97
98	Californio	Cf														10				2	(251)			900	98
99	Einstenio	Es														11				2	(254)			860	99
100	Fermio	Fm														12				2	(257)			≈ 1527	100
101	Mendelevio	Md														13				2	(258)			≈ 827	101
102	Nobelio	No														14				2	(259)			≈ 827	102
103	Lawrencio	Lw														14			1	2	(260)			≈ 1627	103
104	Ruterfordio[e]	Rf														14			2	2	(261)				104
105	Dubnio[e]	Db														14			3	2	(262)				105
106	Seaborgio[e]	Sg														14			4	2	(266)				106

FUENTES: Datos de

[a] *Handbook of Chemistry and Physics,* 58.ª ed., R. C. Weast, Ed., CRC Press, Boca Raton, Fla., 1977.

[b] Las medidas de difracción de rayos X se encuentran tabuladas en *Elements of X-Ray Diffraction,* B.D. Cullity, 2.ª ed., Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Mass., 1978.

[c] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structure,* 2.ª ed., vol. 1, Interscience Publishers, Nueva York, 1963; y *Metals Handbook,* 9.ª ed., Vol. 2, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1979.

[d] *Binary Alloy Phase Diagrams,* vols. 1 y 2, T. B. Massalski, ed., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1986. P.T. = punto triple. T.S. = temperatura de sublimación a presión ambiente.

[e] www.webelements.com

APÉNDICE 2

RADIO ATÓMICO Y RADIO IÓNICO DE LOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Número atómico	Símbolo	Radio atómico (nm)	Ion	Radio iónico (nm)
1	H	0.046	H^-	0.154
2	He	—	—	—
3	Li	0.152	Li^+	0.078
4	Be	0.114	Be^{2+}	0.054
5	B	0.097	B^{3+}	0.02
6	C	0.077	C^{4+}	<0.02
7	N	0.071	N^{5+}	0.01-0.02
8	O	0.060	O^{2+}	0.132
9	F	—	F^-	0.133
10	Ne	0.160	—	—
11	Na	0.186	Na^+	0.098
12	Mg	0.160	Mg^{2+}	0.078
13	Al	0.143	Al^{3+}	0.057
14	Si	0.117	Si^{4+}	0.198
			Si^{4+}	0.039
15	P	0.109	P^{5+}	0.03-0.04
16	S	0.106	S^{2-}	0.174
			S^{6+}	0.034
17	Cl	0.107	Cl^-	0.181
18	Ar	0.192	—	—
19	K	0.231	K^+	0.133
20	Ca	0.197	Ca^{2+}	0.106
21	Sc	0.160	Sc^{2+}	0.083
22	Ti	0.147	Ti^{2+}	0.076
			Ti^{3+}	0.069
			Ti^{4+}	0.064
23	V	0.132	V^{3+}	0.065
			V^{4+}	0.061
			V^{5+}	~ 0.04

(Continúa)

Número atómico	Símbolo	Radio atómico (nm)	Ion	Radio iónico (nm)
24	Cr	0.125	Cr^{3+}	0.064
			Cr^{6+}	0.03-0.04
25	Mn	0.112	Mn^{2+}	0.091
			Mn^{3+}	0.070
			Mn^{4+}	0.052
26	Fe	0.124	Fe^{2+}	0.087
			Fe^{3+}	0.067
27	Co	0.125	Co^{2+}	0.082
			Co^{3+}	0.065
28	Ni	0.125	Ni^{2+}	0.078
29	Cu	0.128	Cu^{+}	0.096
			Cu^{2+}	0.072
30	Zn	0.133	Zn^{2+}	0.083
31	Ga	0.135	Ga^{3+}	0.062
32	Ge	0.122	Ge^{4+}	0.044
33	As	0.125	As^{3+}	0.069
			As^{5+}	~0.04
34	Se	0.116	Se^{2-}	0.191
			Se^{6+}	0.03-0.04
35	Br	0.119	Br^{-}	0.196
36	Kr	0.197	—	—
37	Rb	0.251	Rb^{+}	0.149
38	Sr	0.215	Sr^{2+}	0.127
39	Y	0.181	Y^{3+}	0.106
40	Zr	0.158	Zr^{4+}	0.087
41	Nb	0.143	Nb^{4+}	0.074
			Nb^{5+}	0.069
42	Mo	0.136	Mo^{4+}	0.068
			Mo^{6+}	0.065
43	Tc	—	—	—
44	Ru	0.134	Ru^{4+}	0.065
45	Rh	0.134	Rh^{3+}	0.068
			Rh^{4+}	0.065
46	Pd	0.137	Pd^{2+}	0.050
47	Ag	0.144	Ag^{+}	0.113

(*Continúa*)

Número atómico	Símbolo	Radio atómico (nm)	Ion	Radio iónico (nm)
48	Cd	0.150	Cd^{2+}	0.103
49	In	0.157	In^{3+}	0.092
50	Sn	0.158	Sn^{4-}	0.215
			Sn^{4+}	0.074
51	Sb	0.161	Sb^{3+}	0.090
52	Te	0.143	Te^{2-}	0.211
			Te^{4+}	0.089
53	I	0.136	I^{-}	0.220
			I^{5+}	0.094
54	Xe	0.218	—	—
55	Cs	0.265	Cs^{+}	0.165
56	Ba	0.217	Ba^{2+}	0.143
57	La	0.187	La^{3+}	0.122
58	Ce	0.182	Ce^{3+}	0.118
			Ce^{4+}	0.102
59	Pr	0.183	Pr^{3+}	0.116
			Pr^{4+}	0.100
60	Nd	0.182	Nd^{3+}	0.115
61	Pm	—	Pm^{3+}	0.106
62	Sm	0.181	Sm^{3+}	0.113
63	Eu	0.204	Eu^{3+}	0.113
64	Gd	0.180	Gd^{3+}	0.111
65	Tb	0.177	Tb^{3+}	0.109
			Tb^{4+}	0.089
66	Dy	0.177	Dy^{3+}	0.107
67	Ho	0.176	Ho^{3+}	0.105
68	Er	0.175	Er^{3+}	0.104
69	Tm	0.174	Tm^{3+}	0.104
70	Yb	0.193	Yb^{3+}	0.100
71	Lu	0.173	Lu^{3+}	0.099
72	Hf	0.159	Hf^{4+}	0.084
73	Ta	0.147	Ta^{5+}	0.068
74	W	0.137	W^{4+}	0.068
			W^{6+}	0.065
75	Re	0.138	Re^{4+}	0.072

(*Continúa*)

Número atómico	Símbolo	Radio atómico (nm)	Ion	Radio iónico (nm)
76	Os	0.135	Os^{4+}	0.067
77	Ir	0.135	Ir^{4+}	0.066
78	Pt	0.138	Pt^{2+}	0.052
			Pt^{4+}	0.055
79	Au	0.144	Au^{+}	0.137
80	Hg	0.150	Hg^{2+}	0.112
81	Tl	0.171	Tl^{+}	0.149
			Tl^{3+}	0.106
82	Pb	0.175	Pb^{4-}	0.215
			Pb^{2+}	0.132
			Pb^{4+}	0.084
83	Bi	0.182	Bi^{3+}	0.120
84	Po	0.140	Po^{6+}	0.067
85	At	—	At^{7+}	0.062
86	Rn	—	—	—
87	Fr	—	Fr^{+}	0.180
88	Ra	—	Ra^{+}	0.152
89	Ac	—	Ac^{3+}	0.118
90	Th	0.180	Th^{4+}	0.110
91	Pa	—	—	—
92	U	0.138	U^{4+}	0.105

Fuente: Datos tabulados por Flinn y Trojan, *Engineering Materials and their Applications*, Houghton Mifflin Company, Boston, 1975. El radio iónico está basado en cálculos de Goldschmidt, que asignó sus valores a partir de distancias interatómicas de cristales iónicos.

APÉNDICE 3

CONSTANTES Y FACTORES DE CONVERSIÓN

Constantes

Número de Avogadro, N_A	0.6023×10^{24} mol^{-1}
Unidad de masa atómica (amu)	1.661×10^{-24} g
Permitividad eléctrica del vacío, ε_0	8.854×10^{-12} C/V · m)
Masa del electrón	0.9110×10^{-27} g
Carga elemental, e	0.1602×10^{-18} C
Constante de los gases, R	8.314 J/(mol · K)
	1.987 cal/(mol · K)
Constante de Boltzmann, k	13.81×10^{-24} J/K
	86.20×10^{-6} eV/K
Constante de Planck, h	0.6626×10^{-33} J · s
Velocidad de la luz (en el vacío), c	0.2998×10^{9} m/s
Magnetón de Bohr, μ_B	9.274×10^{-24} A · m^2
Constante de Faraday, F	96 500 C/mol

Prefijos SI
(Sistema Internacional)

giga, G	10^9
mega, M	10^6
kilo, k	10^3
milli, m	10^{-3}
micro, μ	10^{-6}
nano, n	10^{-9}
pico, p	10^{-12}

Factores de conversión

Longitud	1 metro	= 10^{10} Å = 10^9 nm
		= 3.281 ft
		= 39.37 in.
Masa	1 kilogramo	= 2.205 lb_m
Fuerza	1 newton	= 0.2248 lb_f
Presión	1 pascal	= 1 N/m^2
		= 0.1019×10^{-6} kg_f/mm^2
		= 9.869×10^{-6} atm
		= 0.1450×10^{-3} $lb_f/in.^2$
Viscosidad	1 Pa · s	= 10 poise
Energía	1 julio	= 1 W · s
		= 1 N · m
		= 1 V · C
		= 0.2389 cal
		= 6.242×10^{18} eV
		= 0.7377 ft lb_f
Temperatura	°C	= K − 273
		= (°F − 32)/1.8
Corriente eléctrica	1 amperio	= 1 C/s
		= 1 V/Ω

APÉNDICE 4

PROPIEDADES DE LOS MATERIALES ESTRUCTURALES

Las siguientes tablas son una recopilación de las propiedades materiales estructurales tratadas en la Parte II de este libro. En ocasiones se refieren a tablas específicas incluidas en el texto.

4A. Propiedades físicas de materiales
4B. Datos de tracción y flexión de materiales de ingeniería
4C. Otras propiedades mecánicas de materiales de ingeniería
4D. Propiedades térmicas de materiales

4A. PROPIEDADES FÍSICAS DE MATERIALES

Material	Densidad (Mg/m^3)	Temperatura de fusión (ºC)	Temperatura de transición vítrea (ºC)
Metales[a]			
Aluminio	2.70	660	
Cobre	8.93	1085	
Oro	19.28	1064	
Hierro	7.87	1538	
Plomo	11.34	328	
Níquel	8.91	1455	
Plata	10.50	962	
Titanio	4.51	1670	
Wolframio	19.25	3422	
Cerámicos y vidrios[b]			
Al_2O_3	3.97	2054	
MgO	3.58	2800	
SiO_2	2.26-2.66	1726	
Mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	3.16	1890	
ZrO_2	5.89	2700	
Vidrio de sílice	2.2		1100
Vidrio sodo-cálcico	2.5		450
Polímeros[c]			
Epoxy (con carga mineral)	1.22		400
Nylon 66	1.13-1.15		150
Fenolica	1.32-1.46		375
Polietileno de alta densidad	0.94-0.97		
Polipropileno	0.90-0.91		
Teflón	2.1-2.3		

Fuente: Datos de:
[a] Apéndice 1.
[b] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 71st ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1990, ceramic phase diagrams in Chapter 9, ant the Corning Glass Works.
[c] J. F. Shackelford, W. Alexander, y J. S. Park, *The CRC Materials Science and Engineering Handbook*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1994, y Figura 6.51.

4B. DATOS DE TRACCIÓN Y FLEXIÓN DE MATERIALES DE INGENIERÍA

Material	E [GPa (psi)]	E_{flex} [MPa (ksi)]	E_{Dyn} [MPa (ksi)]	Límite elástico [MPa (ksi)]	Resistencia a tracción [MPa (ksi)]	Resistencia a flexión [MPa (ksi)]	Resistencia a compresión [MPa (ksi)]	Alargamiento a rotura
Aleaciones metálicas[a]								
Acero al carbono 1040	$200(29 \times 10^{6})$			600(87)	750(109)			17
Acero de baja aleación 8630				680(99)	800(116)			22
Acero inoxidable 304	$193(28 \times 10^{6})$			205(30)	515(75)			40
Acero inoxidable 406	$200(29 \times 10^{6})$			700(102)	800(116)			22
Acero de herramientas				1380(200)	1550(225)			12
Superaleación férrea (410)	$200(29 \times 10^{6})$			700(102)	800(116)			22
Hierro dúctil, apagado	$165(24 \times 10^{6})$			580(84)	750(108)			9.4
Hierro dúctil 60-40-18	$169(24.5 \times 10^{6})$			329(48)	461(67)			15
Dural 3003-H14	$70(10.2 \times 10^{6})$			145(21)	150(22)			8-16
Dural 2048	$70.3(10.2 \times 10^{6})$			416(60)	457(66)			8
Magnesio AZ31B	$45(6.5 \times 10^{6})$			220(32)	290(42)			15
Magnesio de colada AM100A	$45(6.5 \times 10^{6})$			83(12)	150(22)			2
Ti − 5Al − 2.5Sn	$107\text{-}110(15.5\text{-}16 \times 10^{6})$			827(120)	862(125)			15
Ti − 6Al − 4V	$110(16 \times 10^{6})$			825(120)	895(130)			10
Aluminio bronce 9%	$110(16.1 \times 10^{6})$			320(46.4)	652(94.5)			34
Monel 400 (aleación de Ni)	$179(26 \times 10^{6})$			283(41)	579(84)			39.5
Cinc AC41A					328(47.6)			7
Aleación de plomo de soldadura 50:50				33(4.8)	42(6.0)			60
Nb − 1 Zr (aleación refractaria)	$68.9(10 \times 10^{6})$			138(20)	241(35)			20
Oro dental					310-380(45-55)			20-35
Cerámicos y vidrios[b]								
Mullita	$69(10 \times 10^{6})$					69(10)		
Esteatita	$60(10 \times 10^{6})$					140(20)		
Ladrillo refractario	$97(14 \times 10^{6})$					5.2(0.75)		
Alúmina cristalina	$380(55 \times 10^{6})$					340-1000(49-145)		
Alúmina sinterizada (5% poros)	$370(54 \times 10^{6})$					210-340(30-49)		
Porcelana de alúmina (90% alúmina)	$370(54 \times 10^{6})$					340(49)		
Óxido de magnesio sinterizado	$210(30 \times 10^{6})$					100(15)		
Ladrillo de MgO	$170(25 \times 10^{6})$					28(4)		
Espinela (aluminato de magnesia) sinterizado	$238(35 \times 10^{6})$					90(13)		
Óxido de circonio	$150(22 \times 10^{6})$					83(12)		
Óxido de berilio	$310(45 \times 10^{6})$					140-280(20-41)		
Carburo de silicio denso (5% poros)	$470(68 \times 10^{6})$					170(25)		
Carburo silicio granular (20% poros)	$340(49 \times 10^{6})$					14(2)		
CB sinterizado en caliente	$290(42 \times 10^{6})$					340(49)		
NB sinterizado en caliente	$83(12 \times 10^{6})$					48-100(7-15)		
Vidrio de sílice	$72.4(10.5 \times 10^{6})$					107(16)		
Vidrio de borosilicato	$69(10 \times 10^{6})$					69(10)		

4B. (*Continuación*)

Material	E [GPa (psi)]	E_{flex} [MPa (ksi)]	E_{Dyn} [MPa (ksi)]	Límite elástico [MPa (ksi)]	Resistencia a tracción [MPa (ksi)]	Resistencia a flexión [MPa (ksi)]	Resistencia a compresión [MPa (ksi)]	Alargamiento a rotura
Polímeros[c]								
PE polietileno								
Alta densidad	$0.830(0.12 \times 10^6)$				28(4)			15-100
Baja densidad	$0.170(0.025 \times 10^6)$				14(2)			90-800
PVC	$2.80(0.40 \times 10^6)$				41(6)			2-30
Polipropileno	$1.40(0.20 \times 10^6)$				34(5)			10-700
Poliestireno	$3.10(0.45 \times 10^6)$				48(7)			1-2
Poliéster		8960(1230)			158(22.9)			2.7
Acrílicos	$2.90(42 \times 10^6)$				55(8)			5
Poliamidas	$2.80(0.41 \times 10^6)$	2830(410)			82.7(12.0)			60
Celulósicos	$3.40\text{-}28.0(0.50\text{-}4.0 \times 10^6)$				14-55(2-8)			5-40
ABS	$2.10(0.30 \times 10^6)$				28-48(4-7)			20-80
Policarbonatos	$2.40(0.35 \times 10^6)$				62(9)			110
Acetales	$3.10(0.45 \times 10^6)$	2830(410)			69(10)			50
Teflón	$0.41(0.060 \times 10^6)$				17(2.5)			100-350
Elastómeros termoplásticos		585(85)			46(6.7)			400
Fenólicas	$6.90(1.0 \times 10^6)$				52(7.5)			0
Poliuretanos					34(5)			—
Resinas de urea-melamina	$10.0(1.5 \times 10^6)$				48(7)			0
Poliésteres	$6.90(1.0 \times 10^6)$				28(4)			0
Epoxies	$6.90(1.0 \times 10^6)$				69(10)			0
Copolímero SBR								
Vulcanizado	$0.0016(0.23 \times 10^3)$		0.8(0.12)		1.4-3.0(0.20-0.44)			440-600
Vulcanizado, más 33% negro de humo	$0.003\text{-}0.006(0.4\text{-}0.9 \times 10^3)$		8.7(1.3)		17-28(2.5-4.1)			400-600
Polisopresno								
Vulcanizado	$0.0013(0.19 \times 10^3)$		0.4(0.06)		17-25(2.5-3.6)			750-850
Vulcanizado, más 33% negro de humo	$0.003\text{-}0.008(0.44\text{-}1.2 \times 10^3)$		6.2(0.90)		25-35(3.6-5.1)			550-650
Policloropreno								
Vulcanizado	$0.0016(0.23 \times 10^3)$		0.7(0.10)		25-38(3.6-5.5)			800-1000
Vulcanizado, más 33% negro de humo	$0.003\text{-}0.005(0.4\text{-}0.7 \times 10^3)$		2.8(0.41)		21-30(3.0-4.4)			500-600
Copolímero isopropeno-isobuteno								
Vulcanizado	$0.0010(0.15 \times 10^3)$		0.4(0.06)		18-21(2.6-3.0)			750-950
Vulcanizado, más 33% negro de humo	$0.003\text{-}0.004(0.4\text{-}0.6 \times 10^3)$		3.60(0.52)		18-21(2.6-3.0)			650-850
Siliconas					7(1)			4000
Fluoruro de vinilideno					12.4(1.8)			

4B. (*Continuación*)

Material	E [GPa (psi)]	E_{flex} [MPa (ksi)]	E_{Dyn} [MPa (ksi)]	Límite elástico [MPa (ksi)]	Resistencia a tracción [MPa (ksi)]	Resistencia a flexión [MPa (ksi)]	Resistencia a compresión [MPa (ksi)]	Alargamiento a rotura
Compuestos[d]								
Vidrio E/epoxy (73% Vf)	$56(8.1 \times 10^6)$				1640(238)	—	—	2.9
Al_2O_3/epoxy (14% Vf)	$41(6 \times 10^6)$				779(113)	—	—	—
Carbono/epoxy (67% Vf)	$221(32 \times 10^6)$				1206(175)	—	—	—
Kevlar/epoxy (82% Vf)	$86(12 \times 10^6)$				1517(220)	—	—	—
B/epoxy (70% Vf)	$210\text{-}280(30\text{-}40 \times 10^6)$				1400-2100(200-300)	—	—	—
Al_2O_3/Al(10% Vf)	—				330(48)	—	—	—
W/Cu (50% Vf)	$260(38 \times 10^6)$				1100(160)	—	—	
W/Cu (50% partículas)	$190(27 \times 10^6)$				380(55)	—	—	—
SiC/Al_2O_3	—				—	800(116)	—	—
SiC/SiC	—				—	750(109)	—	—
SiC en N_3Si_4	—				—	900(131)	—	—
Madera mejorada, en dirección de fibra	$13.4(1.95 \times 10^6)$				85.5(12.4)	—	49.9(7.24)	—
Madera mejorada, transversal	—				—	—	5.5(0.80)	—
Hormigón, relación agua/cemento = 4 (a los 28 días)	—				—	—	41(6.0)	—
Hormigón, relación agua/cemento = 4 (a los 28 días), con aditivo espumante	—				—	—	33(4.8)	—

[a] De la Tabla 6.2
[b] De la Tabla 6.5
[c] De la Tabla 6.7 y 6.8
[d] De la Tabla 14.12

4C. OTRAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES DE INGENIERÍA

	Módulo de Poisson ν	Dureza Brinell	Dureza Rockwell	Energía de impacto Charpy [J(ft·lb)]	Energía de impacto Izod [J(ft·lb)]	K_{IC} $(MPa\sqrt{m})$	Límite de fatiga [MPa (ksi)]
Aleaciones metálicas[a]							
Acero al carbono 1040	0.30	235		180(133)			280(41)
Acero suave						140	
Aceros 0.4% C						51	
Acero de baja aleación 8630	0.30	220		51(41)			400(58)
Acero inoxidable 304	0.29						170(25)
Acero inoxidable 410		250		34(25)			
Acero de herramientas L2				26(19)			
Acero de rotores A533						204-214	
Acero de recipientes a presión HY130						170	
Aceros de alta resistencia						50-154	
Hierro dúctil	0.29	167		9(7)			
Fundición						6-20	
Metales puros dúctiles (Cu, Ni, Ag, Al)						100-350	
Be (metal frágil hcp)						4	
Dural 3003-H14	0.33	40					62(9)
Dural 2048				10.3(7.6)			
Dural de baja resistencia						23-45	
Magnesio AZ31B	0.35	73		4.3(3.2)			
Magnesio de colada AM100A	0.35	53		0.8(0.6)			69(10)
Ti − 5Al − 2.5Sn	0.35	335		23(17)			410(59)
Ti − 6Al − 4V	0.33						
Aleaciones de titanio						55-115	
Cu—Al 9%	0.33	165		48(35)			200(29)
Monel 400 (aleación de Ni)	0.32	110-150		298(220)			290(42)
Cinc AC41A		91					56(8)
Aleación de plomo de soldadura 50:50		14.5		21.6(15.9)			
Nb − 1 Zr (aleación refractaria)				174(128))			
Oro dental		80-90					

4C. (*Continuación*)

	Módulo de Poisson ν	Dureza Brinell	Dureza Rockwell	Energía de impacto Charpy [J(ft·lb)]	Energía de impacto Izod [J(ft·lb)]	K_{IC} (MPa $\sqrt{m}$)	Límite de fatiga [MPa (ksi)]
Cerámicos y vidrios[b]							
Al_2O_3	0.26					3-5	
BeO	0.26						
CeO_2	0.27-0.31					3	
MgO						3	
Cordierita	0.31						
Mullita	0.25						
SiC	0.19					3	
Si_3N_4	0.24					4-5	
TaC	0.24						
TiC	0.19						
TiO_2	0.28						
Circona parcialmente estabilizada	0.23					9	
Circona totalmente estabilizada	0.23-0.32						
Vitrocerámica	0.24						
Porcelana eléctrica						1	
Hormigón no reforzado						0.2	
Vidrio normal						0.7-0.8	
Vidrio de borosilicato	0.20						
Vidrio de cordierita	0.26						
Polímeros[c]							
PE Polietileno							
Alta densidad			40		1.4-16(1-12)	2	
Baja densidad			10		22(16)	1	
PVC			110		1.4(1)	—	
Polipropileno			90		1.4-15(1-11)	3	
Poliestireno			75		0.4(0.3)	2	
Poliéster			120		1.4(1)	0.5	40.7(5.9)
Acrílicos			130		0.7(0.5)	—	
Poliamidas	0.41		121		1.4(1)	3	
Celulósicos			50 a 115		3-11(2-8)	—	
ABS			95		1.4-14(1-10)	4	
Policarbonatos			118		19(14)	1.0-2.6	
Acetales	0.35		120		3(2)	—	31(4.5)
Teflón			70		5(4)	—	
Elastómeros termoplásticos							
Fenólicas			125		0.4(0.3)	—	
Poliuretanos			—		—	—	
Resinas de urea-melamina			115		0.4(0.3)	—	
Resinas de poliéster			100		0.5(0.4)	—	
Epoxies			90		1.1(0.8)	0.3-0.5	

4C. (*Continuación*)

	Módulo de Poisson ν	Dureza Brinell	Dureza Rockwell	Energía de impacto Charpy [J(ft·lb)]	Energía de impacto Izod [J(ft·lb)]	K_{IC} (MPa $\sqrt{m}$)	Límite de fatiga [MPa (ksi)]
Compuestos[c]							
Vidrio E/epoxy (73% Vf)						42-60	
B/epoxy (70% Vf)						46	
SiC/Al_2O_3						8.7	
SiC/SiC						25.0	
SiC en N_3Si_4						20.0	
Madera mejorada, en dirección de fibra						11-13	
Madera mejorada, transversal						0.5-1	
Hormigón, relación agua/cemento = 4 (a los 28 días)						0.2	

[a] De las Tablas 6.4, 6.11, 8.1, 8.3 y 8.4
[b] De las Tablas 6.6 y 8.3
[c] De las Tablas 6.7, 6.12, 8.2 y 8.3
[d] De las Tablas 14.12

4D. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS MATERIALES

	Calor específico[a] c_p [J/kg·K]	Coeficiente de dilatación[b] α[mm/(mm·°C) × 10^6]			Conductividad térmica[c] k[J/(s·m·K)]			
		27 °C	527 °C	0-1000 °C	27 °C	100 °C	527 °C	1000 °C
Metales[a]								
Aluminio	900	23.3	33.8		237		220	
Cobre	385	16.8	20.0		398		371	
Oro	129	14.1	16.5		315		292	
Hierro	444				80		43	
Plomo	159							
Níquel	444	12.7	16.8		91		67	
Plata	237	19.2	23.4		427		389	
Titanio	523				22		20	
Wolframio	133	4.5	4.8		178		128	
Cerámicos y vidrios[b]								
Mullita				5.3		5.9		3.8
Porcelana				6.0		1.7		1.9
Ladrillo refractario				5.5		1.1		1.5
Al_2O_3	160			8.8		30		6.3
Espinela				7.6		15		5.9
MgO	457			13.5		38		7.1
UO_2				10.0				
ZrO_2				10.0		2.0		2.3
SiC	344			4.7				
TiC						25		5.9
Carbono (diamante)	519							
Carbono (grafito)	711							
Vidrio de sílice				0.5		2.0		2.5
Vidrio sodo-cálcico				9.0		1.7		
Polímeros[c]								
Nylon 66	1260-2090	30-31			2.9			
Fenólica	1460-1670	30-45			0.17-0.52			
Polietileno de alta densidad	1920-2300	149-301			0.33			
Polipropileno	1880	68-104			2.1-2.4			
Teflón	1050	99			0.24			

[a] De la Tabla 7.1
[b] De la Tabla 7.2
[c] De la Tabla 7.4

APÉNDICE 5

PROPIEDADES ELECTRÓNICAS, ÓPTICAS Y MAGNÉTICAS DE LOS MATERIALES

Las siguientes tablas son una recopilación de las propiedades de materiales estructurales tratadas en la Parte II de este libro. En ocasiones se refieren a tablas específicas incluidas en el texto.

5A. Conductividad eléctrica a temperatura ambiente
5B. Propiedades de semiconductores
5C. Constante dieléctrica de aislantes
5D. Índice de refracción de materiales ópticos
5E. Propiedades magnéticas

5A. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA A TEMPERATURA AMBIENTE

Material	Conductividad, σ $(\Omega^{-1}\cdot m^{-1})$
Metales y aleaciones[a]	
Aluminio recocido	35.36×10^6
Cobre recocido	58.00×10^6
Oro	41.0×10^6
Hierro	10.3×10^6
Plomo	4.84×10^6
Magnesio	22.4×10^6
Mercurio	1.04×10^6
Níquel (99.95%)	14.6×10^6
Níquel-cromo (66% Ni)	1.00×10^6
Platino	9.43×10^6
Plata	62.9×10^6
Acero (alambre)	$5.71\text{-}9.35 \times 10^6$
Wolframio	18.1×10^6
Cinc	16.90×10^6
Semiconductores[b]	
Si	0.40×10^{-3}
Ge	2.0
GeAs	0.17×10^{-6}
InSb	17×10^3
SPb	38.4
Cerámicos, vidrios y polímeros[c]	
Alúmina	$10^{-10}\text{-}10^{-12}$
Vidrio de borosilicato	10^{-13}
Polietileno	$10^{-13}\text{-}10^{-15}$
Nylon 66	$10^{-12}\text{-}10^{-13}$

[a] De las Tablas 15.1 y 15.2
[b] De las Tablas 15.1 y 15.5
[c] De las Tablas 15.1

5B. PROPIEDADES DE SEMICONDUCTORES A TEMPERATURA AMBIENTE

Material	Gap de energía, E_g (eV)	Movilidad de electrones, $\mu_e[m^2/(V \cdot s)]$	Movilidad de huecos, $\mu_h[m^2/(V \cdot s)]$	Densidad de corriente, $n_e(= n_h)$ (m^{-3})
Elementos[a]				
Si	1.107	0.140	0.038	14×10^{15}
Ge	0.66	0.364	0.190	23×10^{18}
III-V Compuestos[b]				
AlSb	1.60	0.090	0.040	—
GaP	2.25	0.030	0.015	—
GaAs	1.47	0.720	0.020	1.4×10^{12}
GaSb	0.68	0.500	0.100	—
InP	1.27	0.460	0.010	—
InAs	0.36	3.300	0.045	—
InSb	0.17	8.000	0.045	13.5×10^{21}
II-VI Compuestos[b]				
ZnSe	2.67	0.053	0.002	—
ZnTe	2.26	0.053	0.090	—
CdS	2.59	0.034	0.002	—
CdTe	1.50	0.070	0.007	—
HgTe	0.025	2.200	0.016	—

[a] De la Tabla 15.5
[b] De la Tabla 17.5

5C. CONSTANTE DIELÉCTRICA Y RESISTENCIA DIELÉCTRICA PARA AISLANTES SELECCIONADOS

Material	Constante dieléctrica[a], κ	Resistencia dieléctrica[a], (kV/mm)
Al_2O_3 (99.9%)	10.1	9.1
Al_2O_3 (99.5%)	9.8	9.5
BeO (99.5%)	6.7	10.2
Cordierita	4.1-5.3	2.4-7.9
Nylon 66, reforzado con 33% de fibra de vidrio (seco)	3.7	20.5
Nylon 66, reforzado con 33% de fibra de vidrio (50% humedad relativa)	7.8	17.3
Acetato (50% humedad relativa)	3.7	19.7
Poliéster	3.6	21.7

[a] De la Tabla 15.4

5D. ÍNDICE DE REFRACCIÓN DE MATERIALES ÓPTICOS

Material	Índice de refracción promedio
Cerámicos y vidrios[a]	
Cuarzo (SiO_2)	1.55
Mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	1.64
Ortoclasa ($KAlSi_3O_8$)	1.525
Albita ($NaAlSi_3O_8$)	1.529
Corindón (Al_2O_3)	1.76
Periclasa (MgO)	1.74
Espinela ($MgO \cdot Al_2O_3$)	1.72
Vidrio de sílice (SiO_2)	1.458
Vidrio de borosilicato	1.47
Vidrio sodocálcico	1.51-1.52
Vidrio de ortoclasa	1.51
Vidrio de albita	1.49
Polímeros[b]	
PE Polietileno	
Alta densidad	1.545
Baja densidad	1.51
PVC	1.54-1.55
Polipropileno	1.47
Poliestireno	1.59
Celulósicos	1.46-1.50
Poliamidas	1.53
Teflón	1.35-1.38
Fenólicas	1.47-1.50
Poliuretanos	1.5-1.6
Epoxies	1.55-1.60
Copolímero SBR	1.53
Poliisopreno (caucho natural)	1.52
Policloropreno	1.55-1.56

[a] De la Tabla 16.1
[b] De la Tabla 16.2

5E. PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Material	Permeabilidad relativa (μr a $B \sim 0$)	Pérdidas por histéresis (J/m^3 por ciclo)	Inducción de saturación (Wb/m^2)	Valor máximo BH $(BH)_{max}(A \cdot Wb/m^3)$
Metales y aleaciones[a]				
Hierro comercial	250	500	2.16	
Fe − 4Si (aleatorio)	500	50-150	1.95	
Fe − 4Si (orientado)	15 000	35-140	2.0	
45 Permalloy (45% Ni − 55% Fe)	2700	120	1.6	
Mumetal (75% Ni − 5% Cu − 2% Cr − 18% Fe)	30 000	20	0.8	
Supermalloy (79% Ni − 15% Fe − 5% No)	100 000	2	0.79	
Aleación amorfa de hierro				
80% Fe − 20% B	—	25	1.56	
82% Fe − 10% B − 8% Si	—	15	1.63	
Samario-cobalto				120 000
Platino-cobalto				70 000
Al—Ni—Co				36 000
Cerámicos[b]				
Ferroxcube III ($MnFe_2O_4$—$Zn Fe_2O_4$)	1000	—	0.25	—
Vectolite (30% Fe_2O_3 − 44% Fe_3O_4 − 26% Cr_2O_3)	—	—	—	6000

[a] De las Tablas 18.2 y 19.3

[b] De las Tablas J. F. Shackelford, «Properties of Materials», en *The Electronics Handbook*, J. C. Whitaker, Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1996, pp. 2326-51.

APÉNDICE 6

ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Las principales técnicas de caracterización se han explicado en el texto. Esta tabla sirve a los efectos de su localización rápida.

Ténica de caracterización	Localización
Difracción de rayos X	Sección 3.7
Microscopia óptica	Sección 4.6
Microscopia electrónica (barrido y transmisión)	Sección 4.6
Microscopio de efecto túnel y AFM	Sección 4.6
Análisis de superficies (XRF, EDX, AES, ESCA, XPS)	Sección 19.11
Ensayos no destructivos (radiografías y ultasonidos)	Sección 8.4



Glosario

A continuación se presentan las definiciones de los términos clave que han aparecido al final de cada capítulo.

acero Aleación férrea con un tanto por ciento en peso de carbono aproximadamente hasta el 2 por ciento.

acero al carbono Aleación férrea con un nivel nominal de impurezas, siendo el carbono la principal variable en composición.

acero de alta aleación Aleación férrea con más de un 5 por ciento en peso de elementos aleantes distintos del carbono.

acero de baja aleación Aleación férrea con menos de un 5 por ciento en peso de elementos aleantes distintos del carbono.

acero de baja aleación y alta resistencia (HSLA) Acero con una resistencia relativamente alta, pero con mucho menos de un 5 por ciento en peso de elementos aleantes distintos del carbono.

acero de herramientas Aleación férrea utilizada para cortar o conformar otro material.

acero galvanizado Acero con un recubrimiento de cinc que lo protege de la corrosión.

acero inoxidable Aleación férrea resistente a la formación de herrumbre y a las picaduras debido principalmente a la adición de cromo.

acero inoxidable austenítico Aleación férrea resistente a la corrosión, con una fase predominantemente cúbica centrada en las caras (γ).

acero inoxidable endurecido por precipitación Aleación férrea resistente a la corrosión cuya resistencia ha sido aumentada por un mecanismo de endurecimiento por precipitación.

acero inoxidable ferrítico Aleación férrea resistente a la corrosión, con una fase predominante cúbica centrada en el cuerpo (α).

acero inoxidable martensítico Aleación férrea resistente a la corrosión, con una fase predominante martensítica.

activación térmica Proceso a escala atómica en el que una barrera energética es superada mediante energía térmica.

activo Que tiende a oxidarse en una célula electroquímica.

actuador Dispositivo que lleva a cabo una cierta función en respuesta a una señal de entrada.

aditivo Material añadido a un polímero o a un cemento para proporcionarle características específicas.

aerogel Agregado de pequeñas partículas de sílice vítrea, de baja densidad. Su microestructura presenta un comportamiento fractal.

agregado Fase dispersa, de naturaleza no fibrosa, en un material compuesto. Específicamente hace referencia a la arena y la grava (áridos) dispersas en el hormigón.

aislante Material con un bajo nivel de conductividad eléctrica (es decir, menor que 10^{-4} $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$).

aleación Metal compuesto de más de un elemento. Se nombran generalmente en función del constituyente básico (el que forma parte de la aleación en mayor proporción, por ejemplo: aleación de aluminio).

aleación de forja Aleación metálica que puede ser laminada o forjada a su forma final relativamente simple a partir de una operación inicial de colada.

aleación férrea Aleación metálica compuesta principalmente por hierro.

aleación no férrea Aleación metálica compuesta principalmente por elementos distintos del hierro.

alfarería Producto cerámico de arcilla cocida.

aluminio anodizado Aleación de aluminio con una capa protectora de Al_2O_3.

amplificador Dispositivo electrónico que aumenta la corriente.

análisis de fallos Metodología sistemática para la caracterización del fallo de los materiales de ingeniería.

análisis de superficies Técnica como la espectroscopia de electrones Auger, en la que se analiza químicamente la composición de las primeras capas atómicas de la superficie del material.

ángulo de Bragg Ángulo relativo a un plano cristalino para el que se produce difracción de rayos X. (*Véase* la Figura 3.36.)

ángulo de difracción Doble del ángulo de Bragg. (*Véase* la Figura 3.36.)

ángulo de enlace Ángulo formado por las direcciones que se constituyen al unir un átomo con dos átomos adyacentes enlazados con él.

anión Ion cargado negativamente.

anisótropo Que posee propiedades que varían con la dirección.

ánodo Electrodo que se oxida en una pila electroquímica, proporcionando electrones a un circuito externo.

ánodo de sacrificio Utilización de un metal menos noble para proteger de la corrosión a un metal estructural.

arcilla Tierra con un grano muy fino, compuesta principalmente por minerales de aluminosilicato hidratado.

árido Agregado en el hormigón.

arquitectura a escala atómica Disposición estructural de los átomos en un material de ingeniería.

arquitectura a escala microscópica Disposición estructural de las distintas fases en un material de ingeniería.

atáctico Disposición irregular de los grupos laterales a lo largo de una molécula polimérica.

átomo gramo Número de Avogadro de átomos de un elemento dado.

átomo intersticial Átomo situado en una posición intersticial normalmente no ocupada por otro átomo en la estructura cristalina perfecta, *o* átomo extra insertado en la estructura cristalina perfecta de forma que dos átomos ocupen posiciones próximas a una única posición atómica de la estructura perfecta.

atracción culómbica Tendencia a la formación de enlace entre dos especies con carga opuesta.

austempering Tratamiento térmico de un acero que implica mantenerlo a una temperatura justo por encima de la temperatura de inicio de la transformación martensítica el tiempo suficiente para que se complete la transformación bainítica. (*Véase* la Figura 10.20.)

austenita Fase cúbica centrada en las caras (γ) del hierro o el acero.

autodifusión Migración a escala atómica de una especie en su propia fase.

autosimilitud Característica de la geometría fractal. Significa que la estructura «parece la misma» cuando se observa con diferentes aumentos.

bainita Microestructura de ferrita y cementita extremadamente fina en forma de agujas. (*Véase* la Figura 10.9.)

balance másico Método para determinar las cantidades relativas de las dos fases en una microestructura binaria. (*Véase* también *regla de la palanca.*)

banda de conducción Intervalo de energías electrónicas en un sólido, asociado con un nivel de energía desocupado en el átomo aislado. Un electrón en un semiconductor pasa a ser un portador de carga al promocionarse a esta banda.

banda de energía Intervalo de energías electrónicas en un sólido asociado a un nivel de energía del átomo aislado.

banda de valencia Intervalo de energías electrónicas en un sólido asociado con los electrones de valencia en un átomo aislado.

base Zona intermedia, entre el emisor y el colector, en un transistor.

bifuncional Polímero con dos puntos de reacción en cada monómero, que da como resultado una molécula de estructura lineal.

biomaterial Material creado para una aplicación médica o biológica.

blenda Compuesto con una estructura cristalina como la mostrada en la Figura 3.32.

borde de grano Región de desajuste cristalográfico entre dos granos adyacentes en una microestructura policristalina.

brillo superficial Condición de reflexión especular (más que difusa) en una superficie dada.

buckminsterfullereno Molécula de carbono denominada así en honor a R. Buckminster Fuller, inventor de la bóveda geodésica, que se parece al fullereno inicial, C_{60}.

buckyball Nombre abreviado en inglés para la molécula de fullereno C_{60}.

buckytube Nombre abreviado en inglés para la molécula de fullereno cilíndrica compuesta de anillos hexagonales de carbono.

calcinación Procesado de un cerámico por calentamiento del material en bruto a alta temperatura, típicamente por encima de los 1000 °C.

calcogenuro Compuesto que contiene S, Se o Te.

calentamiento Joule Calentamiento de un material debido a la resistencia al paso de la corriente eléctrica. Es una fuente de pérdida de energía en los materiales ferromagnéticos.

cámara de Laue Dispositivo para obtener un espectro de difracción de rayos X de un monocristal. (*Véase* la Figura 3.38.)

campo coercitivo Magnitud del campo eléctrico inverso necesario para poner a cero la polarización de un ferroeléctrico polarizado previamente. También puede definirse como la magnitud del campo magnético necesario para hacer cero la inducción en un material ferromagnético previamente magnetizado.

campo de fase Zona de un diagrama de fase correspondiente a la existencia de una fase dada.

campo eléctrico Voltaje por unidad de longitud.

campo magnético Región de atracción física producida por una corriente eléctrica. (*Véase* la Figura 18.1.)

campo magnético crítico Valor del campo magnético por encima del cual el material deja de ser superconductor.

caolín Silicato cuya estructura cristalina se muestra en la Figura 3.16.

caos Aleatoriedad determinista.

capa orbital Conjunto de electrones en un orbital dado.

carácter mixto del enlace Hecho de poseer más de un tipo de enlace atómico, por ejemplo, enlaces covalentes y secundarios en el polietileno.

carga Cantidad de portadores negativos o positivos.

catión Ion cargado positivamente.

cátodo En una pila electroquímica, es el electrodo que acepta electrones de un circuito externo.

cavitación Forma de daño por desgaste asociado con el colapso de una burbuja en un líquido adyacente al material.

cedencia Fenómeno, observado en aceros de bajo contenido en carbono, por el que se observa un pico en la zona del límite elástico, seguido de un tramo aproximadamente horizontal, en la curva tensión-deformación. (*Véase* la Figura 10.13.)

celda de efusión (o de Knudsen) Horno calentado mediante resistencias que actúa como una fuente de átomos (o moléculas) para un proceso de deposición.

celda unidad Unidad estructural que se repite por traslación para formar la estructura cristalina.

celda unidad primitiva *Véase primitiva.*

celda unidad no primitiva *Véase no primitiva.*

cemento Material matriz (normalmente un aluminosilicato cálcico) en el hormigón.

cemento portland Aluminosilicato cálcico utilizado como matriz en el hormigón.

cerámico Material de ingeniería no metálico, inorgánico.

cerámico cristalino Cerámico con una estructura predominantemente cristalina.

cerámico eléctrico Material cerámico con aplicaciones en ingeniería basadas predominantemente en sus propiedades eléctricas.

cerámico magnético Material cerámico con aplicación en ingeniería a partir fundamentalmente a sus propiedades magnéticas.

cerámico no oxídico Material cerámico constituido predominantemente por compuestos que no son óxidos.

cerámico nuclear Material cerámico con una aplicación ingenieril preferente en la industria nuclear.

cerámico óxido no silicato Material compuesto constituido predominantemente por uno o varios óxidos distintos de la sílice.

cermet Material compuesto metal-cerámico.

chip pastilla delgada de material cristalino semiconductor sobre el cual se forma la circuitería eléctrica mediante difusión controlada.

choque térmico Fractura (parcial o completa) de un material como resultado de un cambio de temperatura (normalmente un enfriamiento brusco).

ciclo de histéresis Gráfica en la que la representación de una propiedad del material (como la inducción) no vuelve sobre sí misma al recorrer en sentido inverso la variable independiente (como el campo magnético).

ciencia e ingeniería de materiales Denominación de la rama de la ingeniería que trata de los materiales.

cinética Ciencia que trata de las transformaciones de fase dependientes del tiempo.

circona parcialmente estabilizada (PSZ) Cerámico de ZrO_2 con una pequeña adición de un segundo componente (por ejemplo, CaO) que da lugar a una microestructura con dos fases. La retención de algo de fase rica en ZrO_2 en la PSZ permite el mecanismo de incremento de la tenacidad por transformación.

circuito integrado (CI) Sofisticado circuito eléctrico producido por aplicación de patrones precisos de dopantes tipo *n* y tipo *p* que proporcionan numerosos elementos dentro de un chip monocristalino.

cloruro de cesio Compuesto químico sencillo, con una estructura cristalina como la mostrada en la Figura 3.16.

cloruro sódico Compuesto químico sencillo, con una estructura cristalina como la mostrada en la Figura 3.17.

coeficiente de acoplamiento piezoeléctrico Fracción de energía mecánica convertida en energía eléctrica por un transductor piezoeléctrico.

coeficiente de desgaste Propiedad mecánica que representa la probabilidad de que se forme un fragmento de material por desgaste adhesivo. (*Véase* la Ecuación 19.20.)

coeficiente de difusión (difusividad) Constante de proporcionalidad que relaciona el flujo y el gradiente de concentración, como indica la Ecuación 5.8.

coeficiente de dilatación térmica lineal Parámetro del material que indica el cambio dimensional en función del incremento de la temperatura. (*Véase* la Ecuación 7.4.)

coeficiente de resistividad Coeficiente que indica la dependencia de la resistividad de un material con la temperatura. (*Véase* la Ecuación 15.9.)

coeficiente de segregación Relación entre las concentraciones de saturación de una impureza en las fases sólida y líquida.

colector Zona de un transistor que recibe los portadores de carga.

color Sensación visual asociada con diversas zonas del espectro electromagnético con longitudes de onda entre 400 y 700 nm.

colorante Aditivo en un polímero para proporcionar color.

compartición de electrones Base del enlace covalente.

componente Sustancia química distinta, por ejemplo, Al o Al_2O_3.

comportamiento tipo Arrhenius Comportamiento de una propiedad (como la difusividad) tal que sigue la ley de Arrhenius.

composición eutéctica Composición asociada con la mínima temperatura a la cual se halla completamente fundido un sistema binario. (*Véase* la Figura 9.11.)

compresión isostática en caliente (HIP) Técnica de metalurgia de polvos que combina alta temperatura y la aplicación de una presión de conformado isostática.

compuesto intermedio Compuesto químico formado entre dos componentes en un sistema binario.

compuesto no estequiométrico Compuesto químico en el cual variaciones en la carga iónica conducen a variaciones en la relación entre los elementos químicos, por ejemplo, $Fe_{1-x}O$.

compuesto semiconductor Semiconductor que consiste en un compuesto químico, en lugar de un único elemento simple.

compuesto II-IV Compuesto químico entre un elemento metálico del grupo II y un elemento no metálico del grupo IV de la tabla periódica. Muchos de estos compuestos son semiconductores.

compuesto III-V Compuesto químico entre un elemento metálico del grupo III y un elemento no metálico del grupo V de la tabla periódica. Muchos de estos compuestos son semiconductores.

condensador Dispositivo eléctrico constituido por dos electrodos separados por un dieléctrico.

conducción eléctrica Movimiento de cualquier tipo de portador de carga.

conducción electrónica Conductividad medible debida exclusivamente al movimiento de electrones.

conductividad Inverso de la resistividad eléctrica.

conductividad térmica Constante de proporcionalidad que relaciona la velocidad de transferencia de calor y el gradiente de temperatura, definida en la Ecuación 7.5.

conductor Material con un nivel sustancial de conducción eléctrica, por ejemplo, una conductividad mayor que $10^{+4}\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$.

conformado superplástico Técnica para obtener piezas metálicas de forma compleja, a partir de ciertas aleaciones, con un tamaño de grano muy fino, a elevada temperatura.

constante de la red Longitud de un lado de la celda unidad y/o ángulo formado por dos ejes cristalográficos.

constante dieléctrica Factor por el cual se incrementa la capacidad de un condensador de placas paralelas al insertar entre ambas un dieléctrico (en lugar del vacío).

constante preexponencial Término, independiente de la temperatura, que aparece antes del término exponencial en la ecuación de Arrhenius. (*Véase* la Ecuación 5.1.)

copolímero Especie de aleación resultante de la polimerización de una disolución íntima de diferentes tipos de monómeros.

copolímero en bloque Combinación de componentes poliméricos en «bloques» a lo largo de una única cadena molecular.

copolímero injertado Combinación de componentes poliméricos en la cual se han injertado uno o más componentes en la cadena polimérica principal.

corindón Compuesto químico con una estructura cristalina como la de la Figura 3.13.

corriente Flujo de portadores de carga en un circuito eléctrico.

corriente impresa Método de protección contra la corrosión en el que se utiliza un voltaje externo que se opone al debido a la reacción electroquímica.

corriente inducida Corriente eléctrica fluctuante en un conductor. Es una fuente de pérdida de energía en aplicaciones de imanes en corriente alterna.

corrosión Disolución de un metal en un ambiente agresivo.

corrosión acuosa Disolución de un metal en un ambiente acuoso.

corrosión bajo tensión Mecanismo de fallo combinado, mecánico y químico, en el que una tensión mecánica no cíclica (inferior al límite elástico del material) conduce a la iniciación y propagación de una grieta en un ambiente moderadamente agresivo.

corrosión galvánica Corrosión producida por la fuerza electromotriz asociada a dos metales disimilares.

crecimiento de cristal Técnicas de procesado para la obtención de monocristales, como se resume en la Tabla 17.7.

crecimiento de grano Aumento del tamaño de grano medio de una microestructura cristalina como consecuencia de la difusión en estado sólido.

cristalino Que posee los átomos constituyentes dispuestos según un modelo ordenado y repetitivo.

cristobalita Compuesto químico con una estructura cristalina como la de la Figura 3.11.

cuasicristal Material con un estado estructural intermedio entre los sólidos cristalino y no cristalinos tradicionales.

cúbica del diamante Importante estructura cristalina de determinados sólidos elementales, con enlace covalente, como se muestra en la Figura 3.31.

cúbico El más simple de los siete sistemas cristalinos. (*Véase* la Tabla 3.1.)

cúbico centrado en el cuerpo Disposición de los átomos del cristal, común en los metales, como se muestra en la Figura 3.4.

cúbico centrado en las caras Disposición de los átomos del cristal, común en los metales, como se muestra en la Figura 3.5.

cuello de botella Etapa más lenta en un proceso constituido por varios pasos. La velocidad global del proceso viene establecida entonces por el mecanismo correspondiente a esa etapa.

curva de fatiga Representación de la tensión en función del número de ciclos hasta el fallo. (*Véase* la Figura 8.10.)

curva de fluencia Representación de la deformación en función del tiempo para un material que experimenta deformación por fluencia. (*Véase* la Figura 6.31.)

defecto de Frenkel Combinación de defectos vacante-intersticial, como se muestra en la Figura 4.9.

defecto de Schottky Par de vacantes correspondientes a dos iones de carga opuesta. (*Véase* la Figura 4.9.)

defecto de superficie Desorden bidimensional en una estructura cristalina, por ejemplo, un borde de grano.

defecto lineal Desorden unidimensional en una estructura cristalina, asociado principalmente con la deformación mecánica.

defecto puntual Desorden de dimensión cero en una estructura cristalina, asociado principalmente con la difusión en estado sólido.

deformación elástica Deformación no permanente, asociada al estiramiento de los enlaces atómicos. (*Véase* la Figura 6.18.)

deformación en cortante Desplazamiento elástico producido por una carga cortante pura. (*Véase* la Ecuación 6.7.)

deformación en frío Deformación mecánica de un metal a temperaturas relativamente bajas.

deformación ingenieril Aumento en la longitud de la probeta para una carga dada, dividido por la longitud original (libre de tensiones).

deformación plástica Deformación permanente asociada a la distorsión y formación de nuevos enlaces atómicos.

deformación viscoelástica Comportamiento mecánico con características tanto viscosas (similares a un líquido) como elásticas (similares a un sólido).

deformación viscosa Comportamiento mecánico similar al de un líquido asociado con los vidrios y polímeros por encima de su temperatura de transición vítrea.

densidad crítica de corriente Flujo de corriente para el cual un material deja de ser superconductor.

densidad de carga Número de portadores de carga por unidad de volumen.

densidad de flujo Magnitud de la inducción magnética.

densidad electrónica Concentración de carga negativa en un orbital electrónico.

densidad lineal Número de átomos por unidad de longitud a lo largo de una determinada dirección en una estructura cristalina.

densidad planar Número de átomos por unidad de área en un plano determinado de una estructura cristalina.

deposición de vapor Técnica de procesado de dispositivos electrónicos en la que se va obteniendo el material a partir de una fase vapor.

desgaste Eliminación de material de la superficie de una pieza como resultado de una acción mecánica.

desgaste abrasivo Desgaste producido cuando una superficie dura y rugosa desliza sobre una superficie más blanda. Sobre esta superficie más blanda se forman estrías y muescas, así como partículas procedentes del desgaste.

desgaste adhesivo Desgaste producido al hacer deslizar una sobre otra dos superficies lisas. Los fragmentos se desprenden de una superficie y se adhieren a la otra.

desgaste corrosivo Desgaste que tiene lugar con deslizamiento en un ambiente corrosivo.

desgaste por fatiga superficial Desgaste que se produce por el deslizamiento o rodadura repetido de un material sobre otro.

desvitrificación controlada Técnica de procesado de vitrocerámicas en la que el vidrio se transforma en un cerámico cristalino con un tamaño de grano muy fino.

desvitrificado Cristalizado. (Hace referencia a un material inicialmente en estado vítreo.)

diagrama binario Diagrama de fases de dos componentes.

diagrama de fases Representación gráfica de las variables de estado asociadas a las microestructuras.

diagrama de transformación isoterma (diagrama TTT) Representación del tiempo necesario para obtener un tanto por ciento dado de transformación a una temperatura dada. (*Véase* la Figura 10.6.)

diagrama eutéctico Diagrama binario de fases que presenta la reacción eutéctica característica.

diagrama eutectoide Diagrama binario de fases con una reacción eutectoide (Ecuación 5.4). (*Véase* la Figura 9.18.)

diagrama general Diagrama de fases binario que contiene más de uno de los tipos de reacción simple descritos en la Sección 5.2.

diagrama peritéctico Diagrama de fases binario en el que existe una reacción peritéctica. (*Véase* la Figura 9.22.)

diagrama polar Representación de la intensidad de luz reflejada en distintas direcciones por una superficie. (*Véase* la Figura 16.8.)

diamagnetismo Comportamiento magnético asociado con una permeabilidad magnética relativa ligeramente menor que uno.

dieléctrico Material eléctricamente aislante.

difracción de rayos X Dispersión de fotones de rayos X por una estructura atómica. La ley de Bragg indica la información estructural que proporciona este fenómeno.

difractómetro Dispositivo de barrido electromecánico para obtener un espectro de difracción de rayos X de una muestra de polvos.

difusión en borde de grano Flujo atómico a lo largo de la estructura, relativamente abierta, del borde de grano.

difusión en superficie Flujo atómico a lo largo de la estructura, relativamente abierta, de la superficie del material.

difusión en volumen Flujo de átomos en el interior de la estructura cristalina de un material, por medio de algún mecanismo de defectos.

dimensión fractal Término exponencial en la expresión de la masa de un volumen esférico de material fractal. El valor característico es menor que 3.

diodo Dispositivo electrónico sencillo que limita el flujo de corriente al aplicar un voltaje positivo (polarización directa).

dipolo Distribución asimétrica de carga positiva y negativa, asociada con el enlace secundario.

dipolo inducido Separación entre los centros de carga positiva y negativa en un átomo debido a la atracción culómbica de un átomo adyacente.

dipolo magnético Orientación norte-sur en un imán.

dipolo permanente Estructura molecular con una separación inherente entre los centros de las cargas positivas y negativas.

dirección de la red Dirección en una red cristalográfica. (*Véase* la Figura 3.28 para la notación estándar.)

dislocación Defecto lineal en un sólido cristalino.

dislocación en arista (o de borde) Defecto lineal en el que el vector de Burgers es perpendicular a la línea de dislocación.

dislocación de borde de grano (GBD) Defecto lineal en un borde de grano, que separa regiones de buena correspondencia.

dislocación helicoidal Defecto lineal en el que el vector de Burgers es paralelo a la línea de dislocación.

dislocación mixta Dislocación con el doble carácter helicoidal y de borde. (*Véase* la Figura 4.28.)

disolvente Especie en la que se disuelve el soluto para formar una disolución.

dispositivo Diseño electrónico funcional, como, por ejemplo, el transistor.

distribución de Maxwell-Boltzmann Descripción de la distribución relativa de energías moleculares en un gas.

doble enlace Compartición covalente de dos pares de electrones de valencia.

dominio Región microscópica con un alineamiento común de los dipolos eléctricos (en un material ferroeléctrico), o de los dipolos magnéticos (en un material ferromagnético).

dopante Impureza añadida a propósito en un semiconductor extrínseco.

drenaje Zona de un transistor de efecto campo que recibe los portadores de carga.

dúctil Deformable.

ductilidad Deformabilidad. (Una medida cuantitativa es el porcentaje de alargamiento en el momento del fallo.)

dureza Resistencia de un material a la indentación.

dureza Rockwell Parámetro mecánico utilizado habitualmente, definido en la Tabla 6.10.

ecuación de Arrhenius Expresión general para una proceso térmicamente activado, como la difusión. (*Véase* la Ecuación 5.1.)

efecto Hall Deflexión lateral de los portadores de carga (y voltaje resultante) asociada con la aplicación de un campo magnético perpendicular a una corriente eléctrica.

efecto piezoeléctrico Generación de una diferencia de potencial medible en un material como consecuencia de la aplicación de una tensión mecánica.

efecto piezoeléctrico inverso Producción de un cambio de espesor en un material como consecuencia de la aplicación de un voltaje.

efecto Seebeck Aparición de un voltaje inducido en un circuito eléctrico sencillo como consecuencia de una diferencia de temperaturas.

elastomérico Comportamiento mecánico asociado con un polímero justo por encima de su temperatura de transición vítrea.

elastómero Polímero con un pronunciado tramo elástico al representar el módulo elástico en función de la temperatura.

elastómero termoplástico Polímero parecido a un material compuesto, con dominios rígidos, elastoméricos, en una matriz relativamente blanda de polímero termoplástico cristalino.

electrón Partícula subatómica con carga negativa, localizado en un orbital en torno a un núcleo cargado positivamente.

electrón Auger Electrón secundario con una energía característica, que proporciona una base para la identificación química. (*Véase* la Figura 19.31.)

electrón de conducción Portador de carga negativa en un semiconductor. (*Véase* también *banda de conducción*.)

electrón deslocalizado Electrón con igual probabilidad de estar asociado a un gran número de átomos adyacentes.

electrón de valencia Electrón en el orbital más externo que toma parte en el enlace atómico. En un semiconductor, es cualquier electrón que se encuentre en la banda de valencia.

electrón libre Electrón de conducción en un metal.

electrodeposición Deposición de un metal en el cátodo de una pila electroquímica.

elemento Especie química básica, que forma parte de la tabla periódica.

emisor Zona de un transistor que actúa como fuente de portadores de carga.

empaquetamiento cúbico compacto *Véase cúbico centrado en las caras*.

emparejamiento de espines antiparalelos Alineamiento de momentos magnéticos atómicos en sentidos opuestos, en materiales ferrimagnéticos.

endurecimiento por deformación Endurecimiento de una aleación metálica mediante la aplicación de deformación (debido a que aumenta la dificultad para el movimiento de dislocaciones a través del campo de dislocaciones cada vez más denso).

endurecimiento por precipitación Desarrollo de obstáculos al movimiento de las dislocaciones (y, por tanto, incremento de la dureza) mediante la precipitación controlada de segundas fases.

endurecimiento por solución Endurecimiento mecánico de un material, asociado a la restricción de la deformación plástica debida a la formación de una solución sólida, que distorsiona la red original.

energía de activación Barrera energética que deberá ser superada por los átomos en un determinado proceso o reacción.

energía de enlace Energía neta de atracción (o repulsión) en función de la distancia de separación entre dos átomos o iones.

enlace covalente Enlace químico primario que supone la compartición de electrones por parte de los átomos que constituyen el enlace.

enlace de hidrógeno Enlace secundario formado entre dos dipolos permanentes entre dos moléculas adyacentes de agua.

enlace de Van der Waals *Véase enlace secundario.*

enlace iónico Enlace químico primario que implica la transferencia de electrones entre átomos.

enlace metálico Enlace químico primario, que supone la compartición no direccional de electrones deslocalizados.

enlace primario Enlace relativamente fuerte entre átomos adyacentes, resultante de la transferencia o compartición de electrones del orbital más externo.

enlace secundario Enlace atómico sin transferencia o compartición de electrones.

energía de impacto Energía necesaria para romper una probeta de ensayo estándar con una carga de impacto.

ensayo Charpy Método para medir la energía de impacto, mostrado en la Figura 8.1.

ensayo de corrientes inducidas Tipo de ensayo no destructivo en el que los defectos son monitorizados como resultado del cambio de impedancia de una bobina de inspección, a través de la cual circula una corriente alterna, al pasar cerca de una zona del material con defectos.

ensayo de emisión acústica Ensayo no destructivo en el que se monitorizan los defectos como resultado de las emisiones acústicas causadas al tensionar el material defectuoso.

ensayo de líquidos penetrantes Ensayo no destructivo en el que los defectos son observados mediante la presencia de un líquido de alta visibilidad que había penetrado previamente en los defectos y que es extraído por capilaridad gracias a la acción de un fino polvo revelador.

ensayo de partículas magnéticas Ensayo no destructivo en el que los defectos son observados mediante la presencia de un polvo fino de partículas magnéticas que se ven atraídas por las líneas de flujo que salen de las discontinuidades superficiales o subsuperficiales.

ensayo de templabilidad Jominy Experimento estandarizado para comparar la templabilidad de diferentes metales.

ensayo de ultrasonidos Ensayo no destructivo en el que los defectos son detectados utilizando ondas acústicas de alta frecuencia.

ensayo no destructivo Evaluación de los materiales de ingeniería sin que se vea afectada su capacidad de utilización.

entrecara coherente Entrecara (o interfase) entre una matriz y un precipitado, en la que se mantienen las estructuras cristalinas.

entrecruzamiento Unión de moléculas lineales adyacentes mediante un enlace químico. *Véase*, por ejemplo, la vulcanización del caucho en el Capítulo 9.

epitaxia Técnica de deposición de vapor que implica la construcción de finas capas de un semiconductor sobre otro, manteniendo algún tipo de relación cristalográfica entre las capas añadidas y el sustrato.

epitaxia de haces moleculares (MBE) Proceso de deposición en ultraalto vacío, cuidadosamente controlado.

erosión Desgaste provocado por el impacto de partículas sobre el material, análogo al desgaste abrasivo.

esfera flexible Modelo atómico (o iónico) que supone que la densidad electrónica del orbital más externo no termina en un radio fijo.

esfera rígida Modelo atómico (o iónico) en el que un átomo es una partícula esférica con un radio fijo.

esmalte Recubrimiento vítreo sobre un sustrato metálico.

esmalte de porcelana Recubrimiento vítreo de silicato sobre un sustrato metálico para proteger al metal de un ambiente corrosivo.

espaciado interplanar Distancia entre los centros de los átomos de dos planos cristalinos adyacentes.

espinela Compuesto químico con una estructura cristalina como la que se muestra en la Figura 3.15.

espinela inversa Estructura cristalina de muchos compuestos químicos asociada con los cerámicos ferrimagnéticos. Es una variación de la estructura de la espinela.

espín electrónico Efecto relativista asociado con el momento angular intrínseco del electrón. Por simplicidad, puede asimilarse al movimiento de un planeta en rotación.

estabilizador Aditivo de un polímero, que reduce la degradación.

estado Condición de un material, definida típicamente en función de una composición y temperatura específicos.

estructura de dominios Disposición microestructural de los dominios magnéticos.

evolución microestructural Cambios en la composición y distribución de fases en la microestructura de un material como resultado de la variación de temperatura.

exfoliación Despegue y descamación de una capa de óxido de un metal, debido a la existencia de altas tensiones de compresión.

factor de empaquetamiento atómico (APF) Fracción del volumen de la celda unidad ocupado por átomos.

fallo complejo Fractura de un material en la que actúan secuencialmente dos mecanismos diferentes.

fallo por corrosión-fatiga Fractura de un metal debido a la acción combinada de cargas cíclicas y un ambiente corrosivo.

fallo por erosión por líquido Forma especial de desgaste en la que es un líquido el causante responsable de la eliminación de material.

fallo por fatiga Rotura de una pieza metálica debido a un mecanismo de crecimiento lento de grieta, con una superficie de fractura característica en forma de «playas».

familia de direcciones Conjunto de direcciones cristalográficas estructuralmente equivalentes.

familia de planos Conjunto de planos cristalográficos estructuralmente equivalentes.

fase Porción químicamente homogénea de una microestructura.

fases icosaédricas Materiales con simetría de quinto, tercero y segundo orden, correspondiente a la estructura del icosaedro.

fatiga estática En ciertos cerámicos y vidrios, degradación de la resistencia que tiene lugar sin aplicación cíclica de carga.

ferrimagnetismo Comportamiento similar al ferromagnético que incluye algunos espines antiparalelos.

ferrita Aleación férrea basada en la estructura cúbica centrada en el cuerpo del hierro a temperatura ambiente. También, cerámico ferrimagnético basado en la estructura de la espinela inversa.

ferroeléctrico Material que presenta polarización espontánea al aplicar un campo eléctrico. (*Véase* la Figura 15.23.)

ferromagnetismo Fenómeno por el cual se observa un brusco incremento en la inducción al representar ésta en función del campo magnético aplicado.

fibra continua Refuerzo de un material compuesto sin discontinuidad dentro de las dimensiones de la matriz.

fibra corta Refuerzo de un material compuesto constituido por fibras rotas en segmentos de pequeña longitud.

fluencia Deformación plástica (permanente) que tiene lugar a temperaturas relativamente elevadas, bajo la acción de una carga constante durante un largo intervalo de tiempo.

fluorita Compuesto químico con una estructura cristalina como la representada en la Figura 3.18.

formador de red Óxido que forma poliedros de óxido, lo que da lugar a la formación de un vidrio con estructura reticular.

fórmula de Fresnel Fracción de luz reflejada en una interfase en función del índice de refracción, como expresa la Ecuación 16.5.

fotorresist Material polimérico usado en el proceso de litografía.

fractal Lo que es fraccionado y fraccionable.

fractura frágil Fallo de un material por un mecanismo de deformación con ausencia de ductilidad apreciable.

frágil Que no se deforma.

fragilización por hidrógeno Forma de degradación ambiental en la que el gas hidrógeno se difunde en el metal y forma hidruros frágiles.

fragilización por metal-líquido Forma de degradación en la que un material pierde ductilidad o rompe a una tensión por debajo de su límite elástico cuando su superficie se halla en contacto con un líquido de un metal de bajo punto de fusión.

fuerza de repulsión Fuerza debida a la repulsión de especies de igual carga, tanto orbitales electrónicos (negativos) como núcleos (positivos) de átomos adyacentes.

función error gaussiana Función matemática basada en la integración de la «curva de la campana». Aparece en la solución de muchos problemas relacionados con la difusión.

fuente Región en un transistor de efecto campo que proporciona los portadores de carga.

fuerza coercitiva Denominación alternativa del campo coercitivo en un material ferromagnético.

fuerza de enlace Fuerza neta de atracción (o repulsión) en función de la distancia de separación entre dos átomos o iones.

fullereno *Véase buckminsterfullereno*.

función de Fermi Función dependiente de la temperatura que indica la ocupación de un cierto nivel de energía. (*Véase* la Ecuación 15.7.)

fundición Aleación férrea con un contenido en carbono superior al 2 por ciento en peso.

fundición blanca Fundición dura y frágil, con una superficie de fractura frágil blanca característica.

fundición gris Fundición que contiene agujas y láminas de grafito, que contribuyen a su fragilidad característica.

fundición maleable Fundición con una ductilidad moderada. Primero se moldea como una fundición blanca y a continuación se trata térmicamente para obtener precipitados nodulares de grafito.

fusión congruente Caso en el que el líquido formado tras la fusión posee la misma composición que el sólido a partir del cual se ha obtenido.

fusión incongruente Caso en el que el líquido formado tras la fusión posee diferente composición que el sólido a partir del cual se ha obtenido.

galvanizado Producción de un recubrimiento de cinc sobre una aleación férrea con el objetivo de protegerla contra la corrosión.

gas de electrones *Véase nube electrónica*.

geometría de difracción Geometría asociada con la ley de Bragg, como se representa en la Figura 3.36.

gradiente de concentración Variación de la concentración de una determinada especie que se difunde, con la distancia.

grado de polimerización Número medio de monómeros en una molécula polimérica.

grados de libertad Número de variables independientes disponibles en una microestructura de equilibrio determinada.

granate Cerámico ferrimagnético con una estructura cristalina similar a la de la gema granate natural.

grano Cada uno de los cristales individuales en una estructura policristalina.

grupo Conjunto de elementos químicos en una columna vertical de la tabla periódica.

hemicelulosa Uno de los componentes de la matriz en la estructura de la madera.

herrumbre Proceso común de corrosión de las aleaciones férreas.

heteroepitaxia Deposición de una capa delgada, con una composición significativamente diferente de la del sustrato.

hexagonal Uno de los siete sistema cristalinos, según se indica en la Tabla 3.1.

hexagonal compacto Disposición de los átomos del cristal, común en los metales, como se muestra en la Figura 3.6.

hibridación Formación de cuatro niveles electrónicos de energía equivalentes (tipo sp^3) a partir de niveles inicialmente diferentes (tipo s y tipo p).

hierro dúctil Tipo de fundición relativamente dúctil debido a la existencia de precipitados esferoidales de grafito.

hipereutéctico Con una composición mayor que la de la eutéctica.

hipereutectoide Con una composición mayor que la del eutectoide.

hipoeutéctico Con una composición menor que la de la eutéctica.

hipoeutectoide Con una composición menor que la del eutectoide.

histéresis Comportamiento característico, como en el ferromagnetismo, en el que la representación de una propiedad de un material sigue un bucle cerrado.

homoepitaxia Deposición de una capa delgada de aproximadamente la misma composición que el sustrato.

hormigón Material compuesto constituido por agregados, cemento, agua y, en determinados casos, aditivos.

hormigón pretensado Hormigón en el que se ha embebido una serie de barras de acero tensionadas, antes del fraguado del cemento. La relajación de la tensión en las barras una vez que el hormigón ha endurecido, somete al material a tensiones residuales de compresión. En consecuencia, el material es más resistente a la formación y propagación de grietas.

hueco electrónico Falta de un electrón en una nube electrónica.

icosaedro Poliedro con 20 caras idénticas, cada una de las cuales es un triángulo equilátero.

imán blando Imán con paredes de dominio relativamente móviles.

imán duro Imán con paredes de dominio relativamente inmóviles.

imán metálico Aleación metálica con una aplicación en ingeniería basada principalmente en sus propiedades magnéticas.

imán permanente Imán, típicamente de acero duro, que retiene la magnetización una vez magnetizado.

imán superconductor Imán fabricado de un material superconductor.

impureza Constituyente químico extraño, presente unas veces a causa de su existencia en el material en bruto de partida, y otras por haber sido añadido a propósito (como en los semiconductores extrínsecos).

incremento de la tenacidad por transformación Mecanismo de mejora de la tenacidad de fractura en un cerámico de circona parcialmente estabilizada, que implica una transformación de fase inducida por tensión de los granos tetragonales a una estructura monoclínica.

índice de refracción Propiedad óptica fundamental definida por la Ecuación 16.4.

índices de Miller Conjunto de números enteros utilizados para caracterizar un plano cristalino.

índices de Miller-Bravais Conjunto de cuatro números enteros empleado para caracterizar un plano cristalino en el sistema hexagonal.

inducción Parámetro que indica el grado de magnetismo alcanzado por la acción de un determinado campo eléctrico.

inducción de saturación El aparentemente valor máximo de la inducción en un material ferromagnético bajo la acción del máximo campo aplicado. (*Véase* la Figura 18.5.)

inducción remanente Inducción que queda una vez retirado el campo magnético aplicado en un material ferromagnético.

inhibidor Sustancia, usada en pequeñas concentraciones, que disminuye la velocidad de corrosión en un determinado ambiente.

iniciador Especie química que hace comenzar el mecanismo de polimerización por crecimiento de cadena.

interacción de intercambio Interacción entre espines electrónicos de átomos adyacentes que permite el alineamiento de los momentos magnéticos.

intervalo de agotamiento Intervalo de temperaturas en el cual se mantiene relativamente constante la conductividad de un semiconductor tipo *n* debido al hecho de que todos los electrones donados por la impureza han saltado a la banda de conducción.

intervalo de fusión Intervalo de temperaturas para el cual la viscosidad de un vidrio se halla comprendida entre 50 y 500 poises.

intervalo de saturación Intervalo de temperaturas en el cual se mantiene relativamente constante la conductividad de un semiconductor tipo *p* debido al hecho de que todos niveles aceptores se han saturado con electrones.

intervalo de trabajo Intervalo de temperaturas en el que se conforman las piezas de vidrio (correspondiente a un intervalo de viscosidad entre 10^4 y 10^8 poises).

ion Especie cargada como consecuencia de la pérdida o la captación de un electrón por parte de un átomo neutro.

isodeformación Condición de carga en un material compuesto, según la cual coinciden la deformación de la matriz y la deformación de la fase dispersa.

isotáctico Estructura polimérica en la que todos los grupos laterales se hallan situados al mismo lado de la cadena molecular.

isotensión Condición de carga en un material compuesto, según la cual coinciden la tensión en la matriz y la tensión en la fase dispersa.

isótopo Cualquiera de las dos o más formas de un elemento químico con el mismo número de protones, pero diferente número de neutrones.

isótropo Que sus propiedades no varían con la dirección.

laminado Estructura de material compuesto reforzado con fibras en la cual se alternan capas de tejido y matriz.

ley de la palanca Analogía mecánica del balance másico para calcular la cantidad de cada fase presente en una microestructura con dos fases.

ley de Bragg Relación que define la condición para que se produzca difracción de rayos X por un plano cristalino determinado (Ecuación 3.5).

ley de crecimiento lineal Expresión para la formación de una capa de óxido no protectora, dada por la Ecuación 19.2.

ley de crecimiento parabólico Expresión para la formación de una capa protectora de óxido en la que el crecimiento está limitado por la difusión iónica. (*Véase* la Ecuación 19.4.)

ley de Fourier Relación entre la velocidad de transferencia de calor y el gradiente de temperatura, como se expresa en la Ecuación 7.5.

ley de Hooke Relación lineal entre la tensión y la deformación durante la deformación elástica. (*Véase* la Ecuación 6.3.)

ley de Ohm Relación entre el voltaje, la intensidad de corriente y la resistencia en un circuito eléctrico. (*Véase* la Ecuación 15.1.)

ley del coseno Expresión que describe la dispersión de la luz por una superficie «rugosa», como se define en la Ecuación 16.10.

lignina Uno de los componentes de la matriz en la estructura de la madera.

límite elástico Resistencia de un material asociada con el límite superior aproximado de la ley de Hooke. (*Véase* la Figura 6.4.)

línea de flujo magnético Representación del campo magnético.

líquidus En un diagrama de fases, es la línea por encima de la cual sólo se encuentra presente la fase líquida.

litografía Técnica de imprimación aplicada al procesado de circuitos integrados.

longitud calibrada Zona de mínima sección transversal en una probeta de ensayo mecánico.

longitud de cadena extendida Longitud de una cadena polimérica al ser extendida tanto como sea posible.

longitud de enlace Distancia de separación entre los centros de dos átomos o iones adyacentes, enlazados entre sí.

longitud media cuadrática Distancia de separación entre los extremos de una molécula polimérica que forma un ovillo aleatoriamente.

longitud molecular Longitud de una molécula polimérica expresada en una de dos formas diferentes. (*Véase longitud de cadena extendida* y *longitud media cuadrática*.)

macla Defecto de superficie que separa dos regiones cristalinas que son, estructuralmente, imagen especular una de otra.

madera Material compuesto natural, reforzado con fibras.

maduración *Véase endurecimiento por precipitación.*

magnetismo Fenómeno físico asociado con la atracción de ciertos materiales, como los imanes.

magnetita El compuesto de hierro con propiedades magnéticas históricamente más importante (Fe_3O_4).

magnetización Parámetro asociado con la inducción en un sólido. (*Véase* la Ecuación 18.4.)

magnetón de Bohr Unidad de momento magnético ($= 9.27 \times 10^{-24}$ $A \cdot m^2$).

magnetoplumbita Cerámico magnéticamente «duro». Su estructura cristalina hexagonal y su composición química son similares a las del mineral del mismo nombre.

martempering Tratamiento térmico de acero que implica un enfriamiento lento a lo largo del intervalo correspondiente a la transformación martensítica, para reducir las tensiones asociadas con el temple de la austenita.

martensita Solución sólida hierro-carbono con una estructura acicular (en forma de agujas), producida mediante una transformación sin difusión asociada al temple de la austenita.

martensita revenida Microestructura de hierro-α y Fe_3C obtenida por calentamiento de la fase martensita, más frágil.

masa atómica Masa de un átomo aislado de un elemento, expresada en unidades de masa atómica.

material biológico Material estructural existente en la naturaleza, como, por ejemplo, un hueso.

material compuesto Material formado por una combinación a escala microscópica de materiales individuales pertenecientes a las categorías de los metales, cerámicos (y vidrios) y polímeros.

material compuesto agregado Material reforzado con partículas dispersas (en lugar de fibras).

material compuesto de matriz cerámica Material compuesto en el que la fase de refuerzo se halla dispersa en un cerámico.

material compuesto de matriz metálica Material compuesto en el que la fase de refuerzo se halla dispersa en un metal.

material compuesto de matriz polimérica Material compuesto en el que la fase de refuerzo se halla dispersa en un polímero.

material compuesto reforzado con fibra Material reforzado con una fase fibrosa.

material compuesto reforzado con partículas Material compuesto reforzado con partículas dispersas, relativamente grandes (al menos de varias micras de diámetro) y una concentración mayor del 25 por ciento en volumen.

material estructural Material de ingeniería usado principalmente por sus propiedades mecánicas relativas a una aplicación estructural.

material inteligente Material de ingeniería capaz de realizar funciones tanto sensibles como de respuesta.

materiales compuestos avanzados Materiales compuestos sintéticos reforzados con fibras con un módulo relativamente alto. El módulo de la fibra es generalmente superior al del vidrio E.

matriz Parte de un material compuesto en la cual se halla embebido el refuerzo (la fase dispersa).

mecánica de fractura Análisis del fallo de materiales estructurales con defectos preexistentes.

metaestable Estado estable en el tiempo, aunque no representa un verdadero equilibrio.

metal Sólido conductor eléctrico, con un enlace metálico característico.

metal amorfo Metal sin una estructura cristalina de largo alcance.

metal de transición Elemento en una zona de la tabla periódica asociada con un cambio gradual desde los elementos fuertemente electropositivos de los grupos IA y IIA, hasta los elementos más electronegativos de los grupos IB y IIB.

metal endurecido por dispersión de óxidos Material compuesto en el que el metal contiene menos de un 15 por ciento en volumen de partículas de óxido (con un diámetro de 0.01 a 0.1 micras).

metal precioso Generalmente, metal o aleación resistente a la corrosión, como el oro, el platino y sus aleaciones.

metal refractario Metal o aleación metálica (como el molibdeno), resistente a altas temperaturas.

metalurgia de polvos Técnica de procesado de materiales que implica la unión en estado sólido de las partículas de polvo con un tamaño de grano muy fino, para obtener un material policristalino.

microcircuito Circuito eléctrico a escala microscópica producido en un sustrato semiconductor por difusión controlada.

microestructura de orientación preferente Estructura de grano en un material policristalino en la que los granos tienden a tener una orientación cristalográfica común.

microestructura orientada Microestructura asociada con algún tipo de orientación preferente.

microscopio de fuerzas atómicas (AMF) Microscopio derivado del microscopio de efecto túnel, en el que se utiliza una pequeña fuerza, en lugar de una corriente eléctrica, para trazar una imagen de la estructura de la superficie de un material.

microscopio electrónico de barrido transmisión Instrumento para la obtención de imágenes microestructurales que emplea un haz de electrones que va barriendo la superficie del material. (*Véase* la Figura 4.36.)

microscopio electrónico de efecto túnel Instrumento capaz de proporcionar imágenes directas de la disposición de los átomos en la estructura, monitorizando el efecto túnel de los electrones próximos a la superficie del material.

microscopio electrónico de resolución atómica Versión refinada del microscopio electrónico de transmisión, con el que es posible obtener una imagen de la disposición de los átomos en una muestra delgada.

microscopio electrónico de transmisión Instrumento para la obtención de imágenes microestructurales que usa la transmisión de electrones en un diseño similar al del microscopio óptico. (*Véase* la Figura 4.50.)

migración de vacantes Movimiento de vacantes en el curso de la difusión atómica sin distorsión apreciable de la estructura cristalina. (*Véase* la Figura 5.5.)

modelo de Bernal Representación de la estructura atómica de un metal amorfo como un conjunto de poliedros conectados. (*Véase* la Figura 4.24.)

modelo de grieta de Griffith Predicción del valor del factor de intensidad de tensiones en la punta de una grieta en un material frágil.

modelo de Hirth-Pound Modelo atomístico de la estructura en forma de escalones de la superficie de un material cristalino, como se ve en la Figura 4.17.

modelo de Zachariasen Definición visual de la teoría de redes aleatorias, como se ve en la Figura 4.23b.

modificador de red Óxido que no forma una red de poliedros y, por tanto, rompe la estructura reticular del vidrio.

módulo de cortadura Módulo elástico bajo un estado de carga de cortante puro. (*Véase* la Ecuación 6.8.)

módulo de elasticidad dinámico Parámetro que representa la rigidez de un material sometido a una carga oscilante.

módulo de rigidez *Véase módulo de cortadura.*

módulo de rotura *Véase resistencia a flexión.*

módulo de Young *Véase módulo elástico.*

módulo elástico Pendiente de la curva tensión-deformación en la región elástica.

módulo en flexión Rigidez de un material, medida en un ensayo de flexión.

mol Número de Avogadro de átomos o iones en la unidad composicional de un compuesto; por ejemplo, un mol de Al_2O_3 contiene dos moles de iones Al^{3+} y tres moles de iones O^{2-}.

moldeo (o colada) Técnica de procesado de materiales que implica el vertido del líquido fundido en el interior de un molde, seguido de la solidificación del líquido.

moldeo en barbotina Técnica de procesado de cerámicos en la que un mezcla de agua y polvos (la barbotina) se vierte en el interior de un molde poroso.

moldeo por colada Técnica de procesado de cerámicos similar al moldeo en los metales.

moldeo por compresión Técnica de procesado de polímeros termoestables.

moldeo por extrusión Técnica de procesado de polímeros termoplásticos.

moldeo por inyección Técnica de procesado de polímeros termoplásticos.

moldeo por soplado Técnica de procesado para polímeros termoplásticos.

moldeo por transferencia Técnica de procesado de polímeros termoestables.

molécula Grupo de átomos unidos por enlaces primarios (normalmente covalentes).

molécula polar Molécula con un momento dipolar permanente.

molécula polimérica Molécula de cadena larga o reticular, compuesta de muchos bloques repetidos (monómeros).

momento dipolar En un dipolo, producto de la carga por la distancia de separación entre los centros de las cargas positivas y negativas.

momento magnético Momento magnético asociado al espín electrónico.

monómero Bloque repetitivo en una molécula polimérica de cadena larga. (Molécula individual que se combina con moléculas similares para formar una molécula polimérica).

mosaicos de Penrose Modelos que rellenan el espacio bidimensional, con una simetría resultante de quinto orden.

movilidad de portadores Velocidad de deriva por unidad de campo eléctrico para un portador de carga dado en un material conductor.

neutralidad de carga Ausencia de carga neta, positiva o negativa. Se trata de una regla común en la formación de compuestos iónicos.

neutrón Partícula subatómica sin carga neta y localizada en el núcleo atómico.

nivel aceptor Nivel de energía próximo a la banda de valencia en un semiconductor tipo *p* (*Véase* la Figura 15.10.)

nivel de energía Energía de enlace fija entre un electrón y su núcleo.

nivel de Fermi Energía de un electrón en el estado de energía más alto ocupado en la banda de valencia a 0 K.

nivel donante Nivel de energía próximo a la banda de conducción en un semiconductor tipo *n*. (*Véase* la Figura 15.5.)

no cristalino Disposición de los átomos sin que exista un orden de largo alcance.

no primitiva Estructura cristalina que posee átomos en posiciones de la celda unidad distintas de los vértices.

noble Que tiende a reducirse en una pila electroquímica.

nube electrónica Grupo de electrones deslocalizados en un sólido metálico.

nucleación Primera etapa de una transformación de fase, como la precipitación. (*Véase* la Figura 10.2.)

nuclear Iniciar una transformación de fase.

núcleo Corazón central de la estructura atómica, alrededor del cual orbitan los electrones.

número atómico Número de protones existentes en el núcleo de un átomo.

número áureo Número irracional $(\sqrt{5} + 1)/2 = 1.618$, que desempeña un papel fundamental en muchas formas del mundo de la naturaleza, incluyendo los recientemente descubiertos cuasicristales.

número de Avogadro Igual al número de unidades de masa atómica por gramo de material (0.6023×10^{24}).

número de coordinación Número de iones adyacentes (o átomos) que rodean un cierto ion (o átomo) de referencia.

número de dureza Brinell Parámetro obtenido del ensayo de indentación descrito en la Tabla 6.10.

número de tamaño de grano Índice para caracterizar el tamaño de grano medio en una microestructura, definido en la Ecuación 4.1.

nylon 66 Poliamida de gran importancia en ingeniería. (*Véase* la Figura 3.22 para la estructura de la celda unidad.)

oblea Pastilla delgada obtenida a partir de un monocristal cilíndrico de un material de alta pureza, generalmente silicio.

opacidad Pérdida total de transmisión de imagen.

orbital electrónico Zona de localización de la carga negativa, en torno al núcleo positivo, en un átomo.

orden de corto alcance Estructura o «bloque» que se repite localmente en un vidrio (comparable a la unidad estructural en un cristal de la misma composición).

orden de largo alcance Característica estructural de los cristales (y no de los vidrios).

orden de medio alcance Orden estructural que se produce a lo largo de un intervalo de unos pocos nanómetros en un material no cristalino.

orden en la orientación Alineamiento paralelo o antiparalelo de las unidades estructurales.

orientación preferente Alineamiento de una determinada dirección cristalográfica en granos adyacentes de una microestructura, como resultado del laminado en frío.

oxidación Reacción de un metal con el oxígeno atmosférico.

óxido Compuesto químico formado entre un metal(es) elemental(es) y el oxígeno.

óxido intermedio Óxido cuyo papel estructural en un vidrio está entre el de los formadores de red y el de los modificadores de red.

óxido puro Compuesto cerámico con un nivel de impurezas relativamente bajo (generalmente inferior al 1 por ciento en peso.)

PZT Titanato-circonato de plomo, cerámico utilizado como transductor piezoeléctrico.

par electrón-hueco Conjunto de dos portadores de carga producidos cuando un electrón salta la banda de conducción, dejando tras de sí un hueco electrónico en la banda de valencia.

paraeléctrico Que se polariza muy poco al aplicar un campo eléctrico. (*Véase* la línea de puntos en la Figura 15.23.)

paramagnetismo Comportamiento magnético en el cual, al aplicar un campo magnético, se produce un pequeño aumento en la inducción (comparado con el que se produce en el vacío). (*Véase* la Figura 18.4.)

parámetro de la red *Véase constante de la red.*

parámetro de diseño Propiedad de un material que sirve de base para la selección en un determinado material de ingeniería para una aplicación dada.

pared de Bloch (pared de dominio) Estrecha región en la que cambia la orientación del momento magnético, y que separa dominios magnéticos adyacentes. (*Véase* la Figura 18.10.)

pérdidas de energía Área contenida en el interior del ciclo de histéresis de un material ferromagnético.

perlita Microestructura eutectoide constituida por dos fases, hierro y carburo de hierro (cementita).

permeabilidad Constante de proporcionalidad entre la inducción y el campo magnético. (*Véanse* las Ecuaciones 18.1 y 18.2.)

permeabilidad relativa Permeabilidad magnética de un sólido dividida por la permeabilidad del vacío.

perovskita Compuesto químico con una estructura cristalina como la mostrada en la Figura 3.14.

peso molecular Número de unidades de masa atómica para una molécula determinada.

piezoelectricidad Respuesta eléctrica a la aplicación de una presión mecánica.

pigmento Aditivo colorante para polímeros, insoluble.

pila de concentración (o pila de concentración de iones) Pila electroquímica en la que la corrosión y la corriente eléctrica asociada se deben a diferencias en la concentración de iones.

pila de concentración de oxígeno Pila electroquímica en la que la corrosión y la corriente eléctrica asociada se deben a diferencias en la concentración de oxígeno gaseoso.

pila electroquímica Montaje realizado para conectar las reacciones anódica y catódica en los electrodos.

pila electroquímica con tensión mecánica Pila electroquímica en la que la corrosión se produce debido a la presencia de variaciones en la tensión mecánica dentro de la pieza metálica.

pila galvánica Pila electroquímica en la que la corrosión y la corriente eléctrica asociada se deben al contacto de dos metales distintos.

plano de la red Plano en una red cristalográfica. (*Véase* la Figura 3.30 para la notación estándar.)

plástico *Véase polímero.*

plastificante Aditivo para conseguir el ablandamiento de un polímero.

polarización de saturación Polarización de un material ferroeléctrico, debida al máximo crecimiento de los dominios. (*Véase* la Figura 15.24.)

polarización directa Orientación del potencial eléctrico de forma que proporcione un flujo significativo de portadores de carga en un rectificador.

polarización espontánea Aumento brusco en la polarización en un material ferroeléctrico, debido a un pequeño campo aplicado. (*Véase* la Figura 15.23.)

polarización inversa Orientación del potencial eléctrico de forma que proporcione un flujo mínimo de portadores de carga en un rectificador.

polarización remanente Polarización (en un material ferroeléctrico) que queda una vez que se elimina el campo eléctrico aplicado.

polarizado eléctricamente Material cristalino que posee una única orientación cristalina debido al alineamiento del polvo de partida bajo la acción de un fuerte campo eléctrico.

polietileno El material polimérico más utilizado. *Véase* en la Figura 3.20 la estructura de su celda unidad.

polifuncional Polímero con más de un punto de reacción por monómero, lo que da lugar a una molécula con estructura reticular.

polimerización Proceso químico por el cual las moléculas individuales (monómeros) se convierten en moléculas con un mayor peso molecular (polímeros).

polimerización por adición Proceso de polimerización que involucra una «reacción en cadena» muy rápida de los monómeros químicamente activados.

polimerización por condensación Proceso de polimerización que implica reacciones químicas individuales entre pares de monómeros reactivos.

polímero Material de ingeniería compuesto por moléculas de cadena larga o reticuladas.

polímero de ingeniería Polímero con la suficiente resistencia y rigidez para ser candidato en aplicaciones estructurales reservadas para aleaciones metálicas.

portador de carga Especie a escala atómica por medio de la cual se conduce la electricidad en los materiales.

portador de carga positiva Portador de carga con una carga eléctrica positiva.

portador de carga negativa Portador de carga con una carga eléctrica negativa.

posición octaédrica Posición en una estructura cristalina en la cual un átomo o ion se halla rodeado por seis átomos o iones vecinos.

posición reticular Notación estándar para un punto de la red cristalográfica, como se muestra en la Figura 3.4.

posición tetraédrica Posición en una estructura cristalina en la cual un átomo o ion se halla rodeado por cuatro átomos o iones vecinos.

potencial de Seebeck Voltaje inducido debido al acoplamiento de dos metales distintos entre dos temperaturas diferentes. (*Véase* la Figura 15.14.)

pozo cuántico Fina capa de material semiconductor en la que las ondas asociadas a los electrones están confinadas al espesor de la capa.

pozo de energía Zona alrededor del mínimo de energía en una curva de energía de enlace como la de la Figura 2.18.

prevención de fallos Aplicación de los conocimientos obtenidos mediante el análisis de fallos para prevenir futuras catástrofes.

primera y segunda ley de Fick Base de la descripción matemática del flujo por difusión. (*Véanse* las Ecuaciones 5.8 y 5.9.)

primitiva Estructura cristalina que tiene átomos situados exclusivamente en los vértices de la celda unidad.

principio de exclusión de Pauli Principio de la mecánica cuántica, por el cual dos electrones no pueden ocupar exactamente el mismo estado.

procesado Producción de un material en la forma deseada para aplicaciones en ingeniería.

procesado a forma final Procesado de un material que no requiere una operación adicional posterior para conseguir la forma deseada.

procesado a forma casi final Procesado de un material hasta un punto que minimice cualquier operación adicional posterior para conseguir la forma deseada.

procesado biomimético Técnica de fabricación de materiales cerámicos que imita los procesos de la naturaleza, como la formación de una concha marina.

procesado sol-gel Técnica de conformado de cerámicos y vidrios de alta densidad a relativamente baja temperatura, mediante una solución organometálica.

proceso de forja Laminado o deformación mediante forjado de una aleación hasta su forma final, relativamente sencilla, a partir de una etapa inicial de colada.

producto estructural de arcilla Cerámico tradicional de ingeniería, como ladrillo, teja o canales de desagüe.

productos de corrosión Material perdido hacia la disolución que rodea la pieza, en un proceso electroquímico.

proeutéctico Fase que se forma por precipitación en un intervalo de temperatura por encima de la temperatura eutéctica.

proeutectoide Fase que se forma por precipitación en estado sólido en un intervalo de temperatura por encima de la temperatura eutectoide.

propiedad Característica observable de un material.

propiedad óptica Característica del material relativa a la naturaleza de su interacción con la luz.

propiedades medias Propiedades globales (como el módulo elástico) de un material compuesto como la media geométrica de las propiedades de las fases individuales.

prótesis Elemento que sustituye una parte del cuerpo que se ha perdido.

protección galvánica Diseño en el que el componente estructural que debe protegerse se sitúa de forma que actúe como cátodo y, por tanto, esté protegido contra la corrosión.

protón Partícula subatómica con carga positiva, localizada en el núcleo atómico.

puerta Región intermedia en un transistor de efecto campo. (*Véase* la Figura 17.21.)

punto cuántico Material semiconductor con tres dimensiones pequeñas, en la escala asociada a un pozo cuántico.

punto de ablandamiento Temperatura a la que un vidrio tiene una viscosidad de $10^{7.6}$ poises, correspondiente al extremo inferior del intervalo de trabajo.

punto de recocido Temperatura a la que un vidrio posee una viscosidad de $10^{13.4}$ poises y las tensiones internas pueden relajarse en unos 15 minutos.

punto de red Uno de los conjuntos de grupos teóricos que se distribuyen de forma periódica en el espacio tridimensional.

punto de red coincidente (CSL) Grupo de posiciones atómicas comunes a las dos orientaciones cristalinas de dos granos adyacentes en un borde de grano determinado.

punto invariante Punto en un diagrama de fases que tiene cero grados de libertad.

radiación Diversos fotones y partículas a escala atómica que pueden ser fuente de daño en los materiales.

radiación X Porción del espectro electromagnético con una longitud de onda del orden de 1 nm. Los fotones de rayos X son producidos por transiciones electrónicas en los orbitales más internos.

radical libre Átomo o grupo de átomos reactivo, que poseen un electrón desapareado.

radio atómico Distancia desde el núcleo atómico al electrón situado en el orbital más externo.

radio iónico *Véase radio atómico*. (El radio iónico está relacionado con un ion en lugar de con un átomo neutro.)

radiografía de rayos X Ensayo no destructivo en el que se inspeccionan los defectos utilizando la atenuación de rayos X.

ramificación Adición de una molécula polimérica (que pasa a ser un grupo lateral) en un punto de la cadena molecular principal.

reacción anódica Reacción de oxidación que tiene lugar en el ánodo de una pila electroquímica.

reacción catódica Reacción de reducción que tiene lugar en el cátodo, en una pila electroquímica.

reacción de semipila Reacción química asociada al ánodo o al cátodo de una pila electroquímica.

reacción eutéctica Transformación de un líquido en dos fases sólidas en el enfriamiento, como se indica en la Ecuación 9.3.

reacción peritéctica Transformación de un sólido en un sólido y un líquido de diferente composición en el calentamiento, como se indica en la Ecuación 9.5.

recocido Tratamiento térmico que tiene por objeto el ablandamiento del material o la relajación de tensiones en el mismo.

recorrido aleatorio Migración a escala atómica, en la que la dirección de cada paso de avance se selecciona aleatoriamente entre todas las orientaciones posibles.

recristalización Nucleación y crecimiento de una nueva microestructura libre de tensiones, a partir de una microestructura deformada en frío. (*Véanse* las Figuras 10.30a-d.)

rectificador *Véase diodo.*

recubrimiento protector Barrera entre un metal y un ambiente corrosivo.

recubrimiento vítreo Recubrimiento no cristalino, aplicado sobre un cerámico.

red cristalina (o de Bravais) Cualquiera de las 14 posibilidades de disposición de puntos (con contornos equivalentes) en el espacio tridimensional.

reducción gaseosa Reacción catódica que produce la corrosión de un metal adyacente.

reflectancia Fracción de luz reflejada en una interfase. (*Véase* la Ecuación 16.5.)

refractario Material resistente a altas temperaturas, como muchos de los óxidos cerámicos comunes.

refuerzo Aditivo (como, por ejemplo, fibras de vidrio) en un polímero para aumentar la resistencia y la rigidez.

reglas de Hume-Rothery Cuatro criterios para que exista solubilidad total en las soluciones sólidas metálicas.

regla de las fases de Gibbs Relación general entre la microestructura y las variables de estado, según se expresa en la Ecuación 9.1.

reglas de reflexión Resumen de qué planos de una estructura cristalina dada producen difracción de rayos X. (*Véase* la Tabla 3.4.)

relación de Pilling-Bedworth Cociente entre el volumen de óxido producido y el volumen de metal consumido en la oxidación. (*Véase* la Ecuación 19.6.)

relación de Poisson Propiedad mecánica que indica la contracción perpendicular al alargamiento provocado por una tensión de tracción. (*Véase* la Ecuación 6.5.)

relación entre radios (relación de radios) Radio del ion de menor tamaño dividido por el radio del ion de mayor tamaño. Esta relación establece el número de iones de mayor tamaño que pueden disponerse adyacentes al de menor tamaño.

relleno (carga) Aditivo en un polímero, relativamente inerte, que proporciona estabilidad dimensional y reduce el coste.

refinado por zonas Técnica de purificación de materiales mediante el paso de una bobina de inducción a lo largo de una barra del material, basada en los principios del equilibrio de fases.

reflexión difusa Reflexión de la luz debida a la rugosidad superficial. (*Véase* la Figura 8.24.)

reflexión especular Reflexión de la luz relativa la superficie «media». (*Véase* la Figura 8.24.)

relajación de tensiones Fenómeno mecánico que se produce en ciertos polímeros, en el cual la tensión en el material disminuye exponencialmente con el tiempo, bajo la acción de una deformación constante.

resistencia Propiedad de un material por la cual éste se opone al paso de corriente eléctrica a su través. (*Véase* la Ecuación 15.1.)

resistencia a fatiga Límite inferior de la carga aplicada al cual fallará una aleación férrea por efecto de una carga cíclica.

resistencia a flexión Tensión a la que falla un material al ser sometido a flexión.

resistencia a tracción Máxima tensión ingenieril que soporta un material durante un ensayo de tracción.

resistencia dieléctrica Diferencia de voltaje para la cual se produce la «rotura del dieléctrico» y éste se hace conductor.

resistencia específica (relación resistencia/peso) Resistencia por unidad de densidad.

resistencia interfacial Resistencia de la unión entre la matriz de un material compuesto y su fase reforzante.

resistividad Coeficiente de resistencia eléctrica, normalizado con la geometría de la muestra.

restauración Estado inicial del recocido, en el que la movilidad atómica es suficiente para permitir un ligero ablandamiento del material sin un cambio microestructural significativo.

retartador de llama Aditivo utilizado para reducir la combustibilidad inherente a ciertos polímeros.

revenido Tratamiento térmico del acero, mostrado en la Figura 6.15, en el que se produce el recalentamiento de la martensita.

rígido Comportamiento mecánico asociado con un polímero por debajo de su temperatura de transición vítrea.

rotura dúctil Fallo de un metal que se produce una vez que el material ha sido llevado más allá de su límite elástico.

rotura por fluencia Rotura de un material por deformación plástica a temperatura relativamente alta (sometido a una carga constante durante un largo período de tiempo).

selección del diseño Método de prevención de la corrosión; por ejemplo, evitar un ánodo con un área pequeña junto a un cátodo de gran superficie.

semiconductor Material con un nivel de conductividad eléctrica intermedio entre el de un aislante y el de un conductor, por ejemplo, una conductividad entre $10^{-4}\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ y $10^{+4}\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$.

semiconductor amorfo Semiconductor sin una estructura cristalina de largo alcance.

semiconductor extrínseco Material semiconductor en el que se ha añadido a propósito una impureza que, en un cierto intervalo de temperatura, establece el nivel de conductividad.

semiconductor intrínseco Material con un comportamiento semiconductor con independencia de que se añadan o no impurezas.

semiconductor tipo *n* Semiconductor extrínseco en el que la conducción eléctrica es debida preferentemente a portadores de carga negativos.

semiconductor tipo *p* Semiconductor extrínseco en el que la conducción eléctrica es debida preferentemente a portadores de carga positivos.

separación entre bandas de energía Intervalo de energías electrónicas por encima de la banda de valencia y por debajo de la banda de conducción.

serie de fuerzas electromotrices Listado sistemático de los voltajes de semirreacción, resumido en la Tabla 19.2.

serie galvánica Lista sistemática del comportamiento relativo a corrosión de aleaciones metálicas en ambientes acuosos, como agua de mar.

silicato Compuesto cerámico con SiO_2 como constituyente mayoritario.

sílice Dióxido de silicio. En la Figura 3.11 se muestra una de las estructuras cristalinas estables para este compuesto.

sílice vítrea Vidrio comercial que consiste prácticamente en SiO_2 pura.

silicio Elemento 14 de la tabla periódica, y un importante semiconductor.

simetría de quinto orden Propiedad por la que se obtiene una estructura equivalente a otra dada tras una rotación de 360°/5. Esta característica de los cuasicristales no es consistente con la cristalografía tradicional.

sindiotáctico Alternación regular de los grupos laterales a ambos lados de la cadena molecular polimérica.

sinterizado Unión de partículas de polvo por difusión en estado sólido.

síntesis autopropagada a alta temperatura (SHS) Procesado de un material que implica un desprendimiento de calor al producirse ciertas reacciones químicas, que sostiene la reacción y da lugar al producto final.

sistema cristalino Cualquiera de las únicas siete formas de celda unidad que pueden disponerse a lo largo del espacio tridimensional, llenándolo por completo.

sistema de deslizamiento Combinación de familias de planos y direcciones cristalográficas correspondiente al movimiento de dislocaciones.

sobremaduración Continuación del proceso de maduración, de forma que los precipitados coalescen para formar una dispersión menos fina, que resulta ser una barrera menos efectiva al movimiento de dislocaciones y conduce a una disminución de la dureza.

soldadura Unión de piezas metálicas mediante fusión local en la vecindad de la unión.

solidificación rápida Técnica de procesado en la que se enfría un metal fundido por debajo de su temperatura de fusión a una velocidad muy rápida (por ejemplo, 10^6 °C/s), de lo que resulta la posibilidad de obtener una estructura amorfa o fases cristalinas metaestables.

sólidus En un diagrama de fase, corresponde a la línea por debajo de la cual sólo se presentan fases sólidas.

solución sólida Mezcla en estado sólido, a escala atómica, de más de una especie atómica.

solución sólida aleatoria Solución sólida en la que los átomos de soluto se hallan distribuidos de forma irregular.

solución sólida con solubilidad total Diagrama de fase binario que representa dos componentes que pueden disolverse en todas las proporciones.

solución sólida intersticial Combinación a escala atómica de dos o más tipos de átomos, en la que los átomos de soluto se sitúan en los intersticios de la red cristalina del disolvente.

solución sólida ordenada Solución sólida en la que los átomos de soluto se hallan dispuestos de forma regular.

solución sólida sustitucional Combinación a escala atómica de dos o más tipos de átomos, en la que los átomos del soluto sustituyen a los átomos del disolvente en las posiciones atómicas de la red.

soluto Especie que se disuelve en un disolvente para formar una disolución.

superaleación Amplio grupo de materiales con una resistencia especialmente alta a elevadas temperaturas.

superconductor Material que, siendo un mal conductor a temperaturas elevadas, al ser enfriado por debajo de una temperatura crítica, posee resistividad nula.

superconductor de alta temperatura Material cerámico, como el $YBa_2Cu_3O_7$, que es semiconductor a una temperatura superior a la de los metales superconductores tradicionales, por ejemplo, por encima de 30 K.

superconductor 1-2-3 El material $YBa_2Cu_3O_7$, el cerámico superconductor más estudiado y cuyo nombre se deriva de los subíndices de los tres iones metálicos.

superficie Límite exterior de un sólido, que puede considerarse un defecto estructural, por ejemplo, como se muestra en la Figura 4.40.

tabla periódica Representación sistemática de los elementos simples según grupos químicamente similares. (*Véase* la Figura 2.2.)

tejido Configuración de las fibras de refuerzo en un material compuesto.

temperatura de fusión Temperatura a la que se produce la transformación sólido-líquido en el calentamiento.

temperatura de recristalización Temperatura a la cual la movilidad atómica es suficiente para afectar a las propiedades mecánicas como consecuencia de la recristalización. Esta temperatura es aproximadamente de un tercio a un medio de la temperatura absoluta de fusión.

temperatura de transición dúctil-frágil Estrecho intervalo de temperaturas en el cual la rotura de las aleaciones bcc cambia de frágil (a menores temperaturas) a dúctil (a altas temperaturas).

temperatura de transición vítrea Intervalo de temperatura por encima del cual el vidrio pasa a ser un líquido superenfriado, y por debajo del cual es un verdadero sólido rígido.

temperatura eutéctica Mínima temperatura a la que un sistema binario se halla completamente fundido. (*Véase* la Figura 9.11.)

templabilidad Capacidad relativa de un acero para endurecer mediante temple.

tenacidad Área total bajo la curva tensión-deformación.

tenacidad de fractura Valor crítico del factor de intensidad de tensiones en la punta de una grieta, necesario para producir un fallo catastrófico.

tensión de cortadura Carga por unidad de área (paralela a la carga aplicada). *Véase* la Ecuación 6.6.

tensión de cortadura efectiva Tensión que actúa sobre un sistema de deslizamiento.

tensión de cortadura efectiva crítica Tensión que actúa sobre un sistema de deslizamiento, lo suficientemente grande para producir deslizamiento por movimiento de dislocaciones.

tensión de cortadura crítica teórica Alto nivel de tensión que produce el deslizamiento de un plano de átomos sobre un plano adyacente en un cristal libre de defectos.

tensión ingenieril Carga aplicada a una probeta dividida por el área original (libre de tensiones).

tensión mecánica Fuente de corrosión en metales. (*Véase* la Figura 19.12.)

teoría de redes aleatorias Teoría por la que un vidrio de óxido sencillo puede describirse como la unión aleatoria de una serie de «bloques básicos» (como el tetraedro de sílice).

terminador Especie química que finaliza el mecanismo de polimerización por crecimiento de cadena.

termoestable Polímero que se vuelve duro y rígido al ser calentado.

termopar Circuito eléctrico sencillo para la medida de la temperatura. (*Véase* la Figura 15.14.)

termoplástico Polímero que se vuelve blando y deformable al ser calentado.

tetraedro Relacionado con una coordinación cuatro.

tiempo de relajación Tiempo necesario para que la tensión en un polímero caiga a 0.37 ($= 1/e$) de la tensión inicial aplicada.

transductor Dispositivo que convierte un tipo de energía en otro tipo de energía.

transferencia de electrones Base del enlace iónico.

transformación con difusión Transformación de fase con fuerte dependencia del tiempo, debida a un mecanismo de difusión atómica.

transformación martensítica Transformación sin difusión, normalmente asociada con la formación de martensita mediante el temple de la austenita.

transformación sin difusión Transformación de fase esencialmente independiente del tiempo, debido a la ausencia de un mecanismo difusional.

transistor Amplificador de estado sólido.

transistor de efecto campo Amplificador de estado sólido, mostrado en la Figura 12.19.

transistor de unión bipolar (BJT) Configuración tipo «sándwich», como el transistor *p-n-p* de la Figura 17.20.

translúcido Que transmite una imagen difusa.

traslación de la red Vector que conecta posiciones equivalentes en celdas unidad adyacentes.

tratamiento térmico Combinación de temperatura y tiempo necesarios para generar una determinada microestructura.

trepado de dislocaciones Mecanismo de deformación por fluencia, en el que la dislocación se mueve por difusión a un plano de deslizamiento adyacente.

unidad de masa atómica Igual a 1.66×10^{-24} g. Es aproximadamente igual a la masa de un protón o un neutrón.

unión Josephson Dispositivo que consiste en una capa delgada de aislante entre dos capas superconductoras.

unión *p-n* Frontera entre zonas adyacentes de material tipo *p* y tipo *n* en un dispositivo electrónico de estado sólido.

vacante Posición atómica no ocupada en una estructura cristalina.

variables de estado Propiedades, como la temperatura y la composición, que se emplean para definir un estado.

valencia Carga electrónica de un ion.

vector de Burgers Vector desplazamiento necesario para cerrar un recorrido paso a paso en torno a una dislocación.

velocidad de deriva Velocidad media del portador de carga en un material conductor eléctrico.

vibración térmica Oscilación periódica de los átomos en un sólido a temperaturas superiores al cero absoluto.

vidrio Sólido no cristalino (a menos que se indique lo contrario) con una composición química comparable a la de los cerámicos cristalinos.

vidrio E Composición más utilizada de la fibra de vidrio para aplicaciones con materiales compuestos.

vidrio de borosilicato Producto vítreo comercial, de gran durabilidad, compuesto principalmente por sílice, con una cantidad apreciable de B_2O_3.

vidrio de silicato Sólido no cristalino en el que el SiO_2 es el constituyente mayoritario.

vidrio no silicato Vidrio compuesto predominantemente por uno o varios óxidos distintos de la sílice.

vidrio sódico-cálcico Sólido no cristalino compuesto por óxidos de sodio, calcio y silicio. La mayoría de los vidrios de ventanas y recipientes pertenecen a esta categoría.

vidrio templado Vidrio reforzado mediante un tratamiento térmico que introduce en la superficie tensiones residuales de compresión.

viscosidad Constante de proporcionalidad en la relación entre la fuerza cortante y el gradiente de velocidad, como se define en la Ecuación 6.19.

viscoso Comportamiento mecánico asociado con un polímero en torno a su temperatura de fusión. (*Véase* la Figura 6.44.)

vitrocerámica Cerámico cristalino, con un tamaño de grano muy fino, obtenido por desvitrificación controlada de un vidrio.

voltaje Diferencia de potencial eléctrico.

vulcanizado Transformación de un polímero con estructura lineal en otro con una estructura reticular, mediante entrecruzamiento.

whisker Fibra monocristalina de pequeño tamaño, con una estructura cristalina prácticamente perfecta, que se utiliza como fase reforzante en materiales compuestos de alta resistencia.

wurtzita Compuesto químico con una estructura cristalina como la mostrada en la Figura 3.33.

YIG Cerámico ferrimagnético (itrio-hierro-granate).

zona de Guinier-Preston Estructura desarrollada en los primeros estados de la precipitación en una aleación Al-Cu. (*Véase* la Figura 10.28.)

Soluciones a los Problemas Prácticos (PP) y a los Problemas Numéricos Impares

Capítulo 2. El enlace atómico
Capítulo 3. Estructura cristalina: perfección
Capítulo 4. Defectos cristalinos y estructura no cristalina: imperfección
Capítulo 5. Difusión
Capítulo 6. Propiedades mecánicas
Capítulo 7. Propiedades térmicas
Capítulo 8. Análisis y prevención de fallos
Capítulo 9. Diagramas de fases: evolución del equilibrio microestructural
Capítulo 10. Cinética: tratamiento térmico
Capítulo 11. Metales
Capítulo 12. Cerámicos y vidrios
Capítulo 13. Polímeros
Capítulo 14. Materiales compuestos
Capítulo 15. Conducción eléctrica
Capítulo 16. Comportamiento óptico
Capítulo 17. Semiconductores
Capítulo 18. Materiales magnéticos
Capítulo 19. Degradación ambiental
Capítulo 20. Selección de materiales



Las soluciones de todos los problemas enunciados en el libro están en el disco adjunto.

Capítulo 2

PP 2.1. **(a)** 3.38×10^{10} átomos, **(b)** 2.59×10^{10} átomos

PP 2.2. 3.60 kg

PP 2.3. **(a)** 19.23 mm, **(b)** 26.34 mm

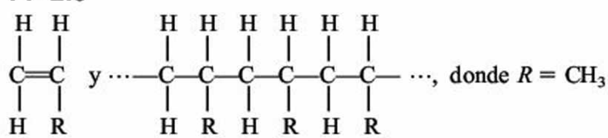
PP 2.4. **(b)** Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, Mg^{2+}: $1s^2 2s^2 2p^6$; O: $1s^2 2s^2 2p^4$, O^{2-}: $1s^2 2s^2 p^6$, **(c)** Ne for both cases of Mg^{2+} y O^{2-}

PP 2.5. $F_c = 20.9 \times 10^{-9}$ N, $F_R = -F_c = -20.9 \times 10^{-9}$ N

PP 2.6. **(a)** $\text{sen}(109.5°/2) = R/(r+R)$ o $r/R = 0.225$ **(b)** $\text{sen}\,45° = R/(r+R)$ o $r/R = 0.414$

PP 2.7. CN = 6 en ambos casos

PP 2.8



PP 2.9. Como en el Problema 2.8, excepto $R = C_6H_5$

PP 2.10. **(a)** 60 kJ/mol, **(b)** 60 kJ/mol

PP 2.11. 794

PP 2.12. El mayor grado de covalencia del enlace Si—Si da una mayor direccionalidad, disminuyendo el número de coordinación.

2.1. 8.33×10^{21} átomos

2.3. 2.21×10^{15} átomos Si y 4.41×10^{15} átomos O

2.5. 1.11×10^{12} átomos Al y 1.66×10^{12} átomos O

2.7. **(a)** 0.310×10^{24} moléculas O_2, **(b)** 0.514 mol O_2

2.9. **(a)** 1.41 g, **(b)** 6.50×10^{-4} g

2.11. 4.47 nm

2.15. -1.49×10^{-9} N

2.17. -8.13×10^{-9} N

2.19. -10.4×10^{-9} N

2.23. Rosa

2.25. 22.1×10^{-9} N

2.27. **(b)** 1.645

2.29. 229 kJ

2.31. **(b)** 60 kJ/mol, **(c)** 678 kJ

2.33. 335 kJ/mol

2.35. 50 060 uma

2.37. 8.99 kJ

2.39. **(b)** 60 kJ/mol, **(c)** 32 020 uma

2.49. 392 m^2/kg

2.51. 3.05×10^{23} átomos/(m^3 atm)

Capítulo 3

PP 3.2. **(a)** $a = (4/\sqrt{3})r$, **(b)** $a = 2r$

PP 3.3. 7.90 g/cm^3

PP 3.4. **(a)** 0.542, **(b)** 0.590, **(c)** 0.627

PP 3.5. 3.45 g/cm^3

PP 3.6. 5.70×10^{24}

PP 3.7. La direccionalidad del enlace covalente domina sobre la eficacia del empaquetamiento.

PP 3.8. 5.39 g/cm^3

PP 3.9. **(a)** Posición centrada en el cuerpo: $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ **(b)** igual, **(c)** igual

PP 3.10. **(a)** 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, 111 **(b)** igual, **(c)** igual

PP 3.12. **(a)** $\langle 100 \rangle = \begin{matrix} [100], & [010], & [001] \\ [\bar{1}00], & [0\bar{1}0], & [00\bar{1}] \end{matrix}$

PP 3.13. **(a)** 45°, **(b)** 54.7°

PP 3.16. **(a)** 4.03 átomos/nm, **(b)** 1.63 átomos/nm

PP 3.17. **(a)** 7.04 átomos/nm^2, **(b)** 18.5 átomos/nm^2

PP 3.18. (1.21 Ca^{2+} + 1.21 O^{2-})/nm

PP 3.19. 10.2 (Ca^{2+} u O^{2-})/nm^2

PP 3.20. 2.05 átomos/nm

PP 3.21. 7.27 átomos/nm^2

PP 3.22. 0.483 nm

PP 3.23. 78.5°, 82.8°, 99.5°, 113°, 117°

3.7. 1.74 g/cm^3

3.13. Diámetro del espacio libre en el centro de la celda unitaria = 0.21 nm

3.17. 3.75 g/cm^3

3.19. 0.317

3.21. 1.24 eV

3.23. 0.12

3.25. 3.09 g/cm^3

3.27. 3.10 g/cm^3

3.29. **(a)** 000, 100, 010, 001, 110, 101, 011, 111 **(b)** igual

3.31. **(a)** $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ **(b)** $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$

3.33. Octaedro

3.35. $[\bar{1}10]$, $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}01]$, $[10\bar{1}]$, $[01\bar{1}]$ y $[0\bar{1}1]$

3.37. $[110]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[101]$, $[\bar{1}0\bar{1}]$, $[0\bar{1}1]$ y $[0\bar{1}]$

3.39. $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$ y $[1\bar{1}\bar{1}]$

3.41. $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{1}1]$ y $[\bar{1}1\bar{1}]$

3.43. $(01\bar{1}0)$, $(0\bar{1}10)$, $(10\bar{1}0)$, $(\bar{1}010)$, $(1\bar{1}00)$ y $(\bar{1}100)$

3.45. **(a)** $[100]$, $[010]$, $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$, **(b)** $[100]$, $[\bar{1}00]$

3.47. **(a)** 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$, 112

3.49. **(a)** 000, 112 224

3.51. $[\bar{1}10]$ o $[1\bar{1}0]$

3.55. **(a)** $\langle 112 \rangle = \begin{matrix} [112], & [121], & [211], & [\bar{1}\bar{1}\bar{2}], & [\bar{1}\bar{2}\bar{1}], & [\bar{2}\bar{1}\bar{1}] \\ [11\bar{2}], & [12\bar{1}], & [21\bar{1}], & [\bar{1}\bar{1}2], & [\bar{1}\bar{2}1], & [\bar{2}\bar{1}1] \\ [1\bar{1}2], & [1\bar{2}1], & [2\bar{1}1], & [\bar{1}1\bar{2}], & [\bar{1}2\bar{1}], & [\bar{2}1\bar{1}] \\ [\bar{1}12], & [\bar{1}21], & [\bar{2}11], & [1\bar{1}\bar{2}], & [1\bar{2}\bar{1}], & [2\bar{1}\bar{1}] \end{matrix}$

3.57. 000, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$

3.59. 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$

3.63. Ocho huecos tetraédricos y cuatro octaédricos.

3.65. $(1.05\ U^{4+} + 2.11\ O^{2-})/nm$

3.67. Cl^- en 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ y Na^+ en $00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}01$, $0\frac{1}{2}1$

3.69. $(3.76\ Ca^{2+} + 11.3\ O^{2-})/nm^2$

3.73. $6.56(Zn^{2+}$ o $S^{2-})/nm^2$

3.75. Zn^{2+} en 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ y S^{2-} en $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$

3.77. 0.468

3.79. 44.8º, 65.3º, 82.5º

3.81. (220), (310), (222)

3.85. (100), (002), (101)

3.87. 48.8º, 52.5º, 55.9º

3.89. 56.5º, 66.1º, 101º, 129º, 142º

3.91. Cr

3.93. 38.44º, 44.83º, 65.19º

3.95. 69.05º, 106.37º, 156.20º

Capítulo 4

PP 4.1. No, porcentaje diferencia de radios > 15%

PP 4.2. **(b)** Aproximadamente 50% demasiado grande.

PP 4.3. $5.31 \times 10^{25}\ m^{-3}$

PP 4.4. 0.320 nm

PP 4.5. **(a)** 16.4 nm, **(b)** 3.28 nm

PP 4.6. $G \cong 2$

PP 4.7. 0.337

PP 4.8. **(a)** 1.05º, **(b)** 1.48º

4.1. Regla n.º 3 (las electronegatividades difieren en el 27%), regla n.º 4 (las valencias son diferentes).

4.3. Regla n.º 2 (diferentes estructuras cristalinas), regla n.º 3 (diferencia de electronegatividad del 19%), posiblemente regla n.º 4 (se dan las mismas valencias en el Apéndice 2, aunque Cu^+ es también estable).

4.9. 0%

4.11. $0.6023 \times 10^{24}\ Mg^{2+}$ vacantes

4.13. **(a)** 10.0×10^{-6} en %, **(b)** 9.60×10^{-6} wt %

4.15. **(a)** 10.0×10^{-6} en %, **(b)** 11.0×10^{-6} wt %

4.17. $5.00 \times 10^{21}\ m^{-3}$

4.19. $0.269 \times 10^{24}\ m^{-3}$

4.21. **(a)** 2.67, **(b)** 1.33

4.23. **(a)** 3.00, **(c)** 2.67

4.25. ≈ 5.6

4.27. 170 μm, 41.3 μm

4.31. 0.264 nm

4.37. **(a)** 158 mm, **(b)** 18.3 mm, **(c)** 25.8 mm

4.39. 13.9 mm

4.41. Transición M a L

4.43. 8049 eV

4.45. 5416 eV

Capítulo 5

PP 5.1. 0.572 kg/(m$^4 \cdot$ s)

PP 5.2. **(a)** 1.25×10^{-4}, **(b)** 9.00×10^{-8}, **(c)** 1.59×10^{-12}

PP 5.3. 6.52×10^{19} átomos/(m$^2 \cdot$ s)

PP 5.4. **(a)** 0.79 wt % C, **(b)** 0.34 wt %C

PP 5.5. **(a)** 0.79 wt % C, **(b)** 0.34 wt % C

PP 5.6. 970°C

PP 5.7. 2.88×10^{-3} kg/h

PP 5.8. 21.9 mm

5.1. 500 kJ/mol

5.3. 290 kJ/mol

5.15. 179 kJ/mol

5.17. 4.10×10^{-15} m^2/s

5.19. 1.65×10^{-13} m^2/s

5.21. 264 kJ/mol

5.23. Al^{3+} controlada por difusión (Q = 477 kJ/mol)

5.25. 0.324×10^{-3} kg/m$^2 \cdot$ h

5.27. 12.0×10^{12} átomos/s

5.29. 86.6 kJ/mol

Capítulo 6

PP 6.1. **(d)** 193×10^3 MPa (28.0×10^6 psi), **(e)** 275 MPa (39.9 ksi), **(f)** 550 MPa (79.8 ksi), **(g)** 30%

PP 6.2. **(a)** 1.46×10^{-3}, **(b)** 2.84×10^{-3}

PP 6.3. 9.9932 mm

PP 6.4. **(a)** 80 MPa, **(b)** 25 MPa

PP 6.5. 80.1 MPa

PP 6.6. 3.57×10^{-5}

PP 6.7. **(a)** 0.2864 nm, **(b)** 0.2887 nm

PP 6.8. 0.345 MPa (50.0 psi)

PP 6.9. 4.08 mm

PP 6.10. **(a)** 1.47×10^{-3} % por hora, **(b)** 1.48×10^{-2} % por hora, **(c)** 9.98×10^{-2} % por hora

PP 6.11. **(a)** ≈ 550 °C, **(b)** ≈ 615 °C

PP 6.12. **(a)** 83.2 días, **(b)** 56.1 días

PP 6.13. 511 a 537 °C

6.1. 108 GPa

6.3. **(a)** 4.00 GPa

6.5. 3.46×10^5 N (7.77×10^4 lb_f)

6.7. **(a)** 2.96 MPa, **(b)** 2.39×10^{-5}

6.9. **(b)** Ti − 5 Al − 2.5Sn, **(c)** 1040 acero al carbono

6.13. **(a)** 78.5°, **(b)** 31.3 GPa

6.15. **(a)** 28.4 MPa, **(b)** 4.96×10^4 N

6.17. 4.69 μm

6.19. 8970 MPa

6.21. **(a)** 1.11 GPa, **(b)** 1.54 GPa

6.23. 97.5 MPa

6.25. $\left(\frac{dF}{da}\right)_{a_0} = -42\frac{K_A}{a_0^8} + 156\frac{K_R}{a_0^{14}}$

6.27. 0.136 MPa

6.29. 20.4 MPa

6.31. $(1\bar{1}1)[110]$, $(\bar{1}11)[110]$, $(11\bar{1})[101]$, $(\bar{1}11)[101]$, $(11\bar{1})[011]$, $(1\bar{1}1)[011]$

6.37.
$(211)[\bar{1}11]$, $(121)[1\bar{1}1]$, $(112)[11\bar{1}]$
$(\bar{2}11)[111]$, $(1\bar{2}1)[111]$, $(11\bar{2})[111]$
$(2\bar{1}1)[11\bar{1}]$, $(\bar{1}21)[11\bar{1}]$, $(\bar{1}12)[1\bar{1}1]$
$(21\bar{1})[1\bar{1}1]$, $(12\bar{1})[\bar{1}11]$, $(1\bar{1}2)[\bar{1}11]$

6.39. 400 ± 140 MPa

6.41. 26.7 MPa

6.43. Rockwell B99

6.45. Y. S. = 400 MPa, T. S. ≅ 550 MPa

6.47. 347 BHN

6.49. **(a)** 252 kJ/mol, **(b)** 1.75×10^{-5} % por hora

6.51. 1.79 horas

6.53. **(a)** 30.3 h, **(b)** 303 h

6.55. **(a)** 8.13×10^{-8} mm/mm/h, **(b)** 14 años

6.57. **(a)** 247 días, **(b): (i)** 0.612 MPa, **(ii)** 0.333 MPa, **(iii)** 0.171 MPa

6.59. 1.37 días

6.61. **(a)** 405 kJ/mol, **(b)** 759 a 1010 °C, **(c)** 1120 a 1218 °C

6.63. 15 °C

Capítulo 7

PP 7.1. 393 J/kg·K ≈ 385 J/kg·K

PP 7.2. 0.517 mm

PP 7.3. 1.86×10^6 J/m$^2 \cdot$s

PP 7.4. 670°C

PP 7.5. ≈ 250°C a 1000°C (≈ 700°C en la mitad)

7.1. **(a)** 66.6 kJ, **(b)** 107 kJ, **(c)** 282 kJ

7.3. 2940

7.5. 10.07 mm

7.7. 49.4°C

7.9. −11.7 kW

7.11. −43.7 kW

7.13. 357 MPa (compresión)

7.15. 35.3 MPa (compresión)

7.17. −277 MPa

7.19. No

7.21. −1.12 kW

7.23. 155 times

Capítulo 8

PP 8.1. ⩽ 0.20%

PP 8.2. **(a)** 12.9 mm, **(b)** 2.55 mm

PP 8.3. **(a)** 169 MPa, **(b)** 508 MPa

PP 8.4. 77.5 MPa

PP 8.5. **(a)** 213 s, **(b)** 11.6 s

PP 8.6. **(a)** 0.289, **(b)** 1.19×10^{-27}

PP 8.7. 0.707

8.1. 1040 acero al carbono, 8630 acero baja aleación, L2 acero herramientas, hierro ductil, Nb−1Zr

8.3. 1.8 wt % Mn

8.5. ⩾ 11.3 mm

8.9. Sí

8.11. 57 μm $\leqslant a \leqslant$ 88 μm

8.13. 286 μm

8.19. 226 MPa

8.21. 18.3 MPa

8.23. 52.8%

8.25. 91°C

8.27. **(a)** 1.75×10^6 por año, **(b)** 17.5×10^6 en 10 años

8.29. 32.4 h

8.31. 6.67 MPa

8.33. +0.14 mm, −0.13 mm

8.35. 0.43 mm a 0.68 mm

8.37. **(a)** 33.7 μs, **(b)** 36.9 μs, **(c)** 40.0 μs

8.39. 0.046%

Capítulo 9

PP 9.1. **(a)** 2, **(b)** 1, **(c)** 0

PP 9.2. El primer sólido en precipitar es β; a la temperatura peritéctica, el resto del líquido solidifica, dejando una microestructura de dos fases de las soluciones sólida α y β.

PP 9.3. $m_L = 952$ g, $m_{SS} = 48$ g

PP 9.4. $m_\alpha = 831$ g, $m_{Fe_3C} = 169$ g

PP 9.5. 38.5 mol % monoclinic y 61.5 mol % cubic

PP 9.6. **(a)** 667 g, **(b)** 0.50

PP 9.7. 60.8 g

PP 9.9. **(a)** ≈ 680°C, **(b)** solución sólida β con composición ≈ 100 wt % Si, **(c)** 577°C, **(d)** 84.7 g, **(e)** 13.0 g Si en eutéctica α, 102.0 g Si en eutéctica β, 85.0 g Si en proeutéctica β

PP 9.11. **(a)** Para 200°C, **(i)** solo líquido, **(ii)** L is 60 wt % Sn, **(iii)** 100 wt % L; para 100°C, **(i)** α y β, **(ii)** α is ≈ 5 wt % Sn, β is ≈ 99 wt % Sn, **(iii)** 41.5 wt % α, 58.5 wt % β **(b)** Para 200°C, **(i)** α y liquid, **(ii)** α is ≈ 18 wt % Sn, L is ≈ 54 wt % Sn, **(iii)** 38.9 wt % α, 61.1 wt % L; para 100°C, **(i)** α y β, **(ii)** α is ≈ 5 wt % Sn, β is ≈ 99 wt % Sn, **(iii)** 62.8 wt % α, 37.2 wt % β

PP 9.12. 0 mol % Al_2O_3 = 0 wt % Al_2O_3, 60 mol % Al_2O_3 = 71.8 wt % Al_2O_3, 44.5 mol % SiO_2 = 36.1 wt % SiO_2, 55.5 mol % mullita = 63.9 wt % mullita

9.3. **(a)** 2, **(b)** 1, **(c)** 2

9.17. **(a)** $m_L = 1$ kg, $m_\alpha = 0$ kg; **(b)** $m_L = 667$ g, $m_\alpha = 333$ g; **(c)** $m_L = 0$ kg, $m_\alpha = 1$ kg

9.19. **(a)** $m_L = 1$ kg; **(b)** $m_L = 611$ g, $m_{\alpha-Pb} = 389$ g; **(c)** $m_{\alpha-Pb} = 628$ g, $m_{\beta-Sn} = 372$ g; **(d)** $m_{\alpha-Pb} = 606$ g, $m_{\alpha-Sn} = 394$ g

9.21. **(a)** $m_L = 50$ kg; **(b)** $m_\alpha = 20.9$ kg, $m_\beta = 29.1$ kg; **(c)** $m_\alpha = 41.8$ kg, $m_\beta = 8.2$ kg; **(d)** $m_\alpha = 50$ kg; **(e)** $m_\alpha = 39.9$ kg, $m_\beta = 10.1$ kg; **(f)** $m_\alpha = 33.2$ kg, $m_\beta = 16.8$ kg

9.23. 760 g

9.25. **(a)** 33.8%, **(b)** 6.31%

9.27. 16.7 mol % SiO_2 y 83.3 mol % mullita

9.29. 92.8 wt % caolin y 7.2 wt % sílice

9.31. 6.9 wt % CaO

9.33. **(a)** $m_L = 1$ kg; **(b)** $m_L = 867$ g, $m_{alúmina} = 133$ g; **(c)** $m_{mullita} = 867$ g, $m_{alúmina} = 133$ g

9.35. Fracción molar cúbica = 0.608, fracción molar monoclínica = 0.392

9.37. **(a)** 0.258, **(b)** 0.453

9.41. 4.34 wt % Si

9.43. 59.4 kg

9.53. 97.7 kg

9.57. **(a)** ≈ 950 °C, **(b)** solución sólida α con composición de ≈ 26 wt % Zn, **(c)** = 920 °C, **(d)** ≈ 920 °C a ≈ 40 °C

9.63. ≈ 1 a 17.1 wt % Mg, ≈ 41 a ≈ 57 wt % Mg, ≈ 57 a 59.8 wt % Mg, 87.4 a ≈ 99 wt % Mg

9.65. $m_\alpha = 58.2$ g, $m_\beta = 58.8$ g

Capítulo 10

PP 10.1. 582 °C

PP 10.2. **(a)** ≈ 1 s (a 600 °C), ≈ 80 s (a 300 °C); **(b)** ≈ 7 s (a 600 °C), ≈ 1500 s = 25 min (a 300 °C)

PP 10.3. **(a)** ≈ 10% perlita fina + 90% γ, **(b)** ≈ 10% perlita fina + 90% bainita, **(c)** ≈ 10% perlita fina + 90% martensita (incluyendo una pequeña cantidad de γ retenida)

PP 10.4. > 90% para 0.5 wt % C, ≈ 20% para 0.77 wt % C, 0% para 1.13 wt % C

PP 10.5. **(a)** ≈ 15 s, **(b)** ≈ $2\frac{1}{2}$ min, **(c)** ≈ 1 hora

PP 10.6. **(a)** ≈ 7 °C/s (a 700 °C), **(b)** ≈ 2.5 °C/s (a 700 °C)

PP 10.7. **(a)** Rockwell C38, **(b)** Rockwell C25, **(c)** Rockwell C21.5

PP 10.8. **(a)** 7.55%, **(b)** 7.55%

PP 10.10. 62 wt %

10.1. 8.43×10^{12}

10.3. 32.9 kJ/mol

10.5. $-2\sigma/\Delta G_v$

10.9. **(a)** 100% bainita, **(b)** austempering

10.11. **(a)** 100% bainita, **(b)** > 90% martensita, resto austenita retenida

10.13. **(b)** ≈ 710 °C, **(c)** perlita gruesa

10.15. **(b)** ≈ 225 °C, **(c)** martensita

10.19. 100% perlita fina

10.23. **(a)** > ≈ 10 °C/s (en 700 °C), **(b)** < ≈ 10 °C/s (en 700 °C)

10.25. 84.6% de aumento

10.27. Rockwell C53

10.31. Aleaciones 4340 y 9840

10.33. **(a)** 23.5%, **(b)** fase β

10.35. ≈ 400 °C

10.37. 93.8 kJ/mol

10.39. No

10.41. 36% CW

10.43. 209 kJ/mol

10.45. **(a)** 503 °C, **(b)** 448 °C, **(c)** 521 °C

10.47. 475 kJ/mol

10.49. 59.9 kJ/mol

Capítulo 11

PP 11.1. $N_C = 13\,851$, $N_{Mn} = 668$, $N_{Si} = 3225$, $N_P = 189$, $N_S = 183$

PP 11.2. 2.75 Mg/m^3 (3003 Al), 2.91 Mg/m^3 (2048 Al)

PP 11.3. **(a)** 34 < % Ni < 79, **(b)** 34% Ni aleación

PP 11.4. **(a)** 63%, **(b)** 86%

11.1. **(a)** 7.85 Mg/m^3, **(b)** 99.7%

11.3. 9.82 Mg/m^3

11.5. 6.72 Mg/m^3

11.7. **(a)** 5.94%, **(b)** 4455 kg

11.9. 332 kg

11.11. 10.1 Mg/m^3

11.13. **(a)** 450 MPa, **(b)** 8%

Capítulo 12

PP 12.1. 0.717

PP 12.2. 14.8 wt % Na_2O, 9.4 wt % CaO, 1.1 wt % Al_2O_3, 74.7 wt % SiO_2

PP 12.3. 77.1 mol % SiO_2, 8.4 mol % Li_2O, 9.8 mol % Al_2O_3, 4.7 mol % TiO_2

PP 12.4. 845 kg

PP 12.5. 876 °C a 934 °C

12.1. 72.5 wt % Al_2O_3, 27.5 wt % SiO_2

12.3. 36.1 wt % SiO_2, 63.9 wt % mullita

12.5. 0.462 kg

12.7. 13.7 wt % Na_2O, 9.9 wt % CaO, 76.4 wt % SiO_2

12.9. 84.4 kg

12.11. 1.30 nm

12.13. 0.0425 μm

12.15. 4.0 % vol

12.17. 0.100 μm

12.19. 1587 °C

12.21. 520 °C

12.23. 22.6 g

12.25. Berilia sinterizada

12.27. 60.3 g

12.29. 75.0 g

Capítulo 13

PP 13.1. 400

PP 13.2. **(a)** 0.243 wt %, **(b)** 0.121 wt %

PP 13.3. 69.0 mol % etileno, 31.0 mol % cloruro de verilo

PP 13.4. 833

PP 13.5. **(a)** 15.5%, **(b)** 33.3%

PP 13.6. 3.76×10^{23}

PP 13.7. 25.1 wt % A, 25.6 wt % B, 49.3 wt % S

PP 13.8. 84 100 uma

PP 13.9. 3.37 g

PP 13.10. 0.701 vfluoruro de vinilideno, 0.299 hexaflúorpropileno

PP 13.11. 1.49 Mg/m^3

PP 13.12. 866

13.1. 21 040 uma

13.3. 1.35 g

13.5. 19.8 wt %

13.7. 34 060 uma

13.9. 612

13.11. 0.690

13.13. 80.5 nm

13.15. 152 nm

13.17. **(a)** 50 010 uma, **(b)** 4.87 nm, **(c)** 126 nm

13.19. 393

13.21. **(b)** 226.3 uma

13.23. 296 kg

13.25. 4.52×10^{25} uma

13.27. 0.0426

13.29. **(a)** 43.5 wt %, **(b)** 1.46 Mg/m^3

13.31. 45.9%

13.33. 0.131 mm

13.35. 23.0 wt %

13.37. 12.8×10^6 kJ

13.39. Acrílicos, poliamidas, policarbonatos

Capítulo 14

PP 14.1. **(a)** 1.82 Mg/m^3, **(b)** 2.18 Mg/m^3

PP 14.2. **(a)** 24 320 g/mol, **(b)** 40 540 g/mol

PP 14.3. 89.0 wt %

PP 14.4. 14.1 Mg/m^3

PP 14.5. 39.7×10^3 MPa

PP 14.6. 0.57 W/(m · K)

PP 14.7. $E_c = 12.6 \times 10^3$ MPa, $k_c = 0.29$ W/(m · K)

PP 14.8. 419×10^3 MPa

PP 14.9. error 3.2 − 38%

PP 14.10. 6.40×10^6 mm (epoxy), 77.8×10^6 mm (compuesto)

PP 14.11. 26.8%

14.1. 1.50 Mg/m^3

14.3. 119 100 uma

14.5. 330 kg

14.7. 586

14.9. 88.7 wt %

14.11. 2.85 Mg/m^3

14.13. 8.43 Mg/m^3

14.15. 286×10^3 MPa

14.17. 286×10^3 MPa

14.21. 49.2×10^3 MPa

14.23. 139×10^3 MPa

14.31. 430×10^3 MPa

14.35. error 0.38%

14.37. error 4.1 − 16%

14.39. $n \approx 0$

14.41. 0.783

14.43. $(69.3 \text{ a } 104) \times 10^6$ mm

14.45. 7.96×10^6 mm

14.47. 20.8×10^6 mm

14.51. 3200 a 4200 psi

14.53. $0.341 \leqslant v_{\text{arcilla}} \leqslant 0.504$

Capítulo 15

PP 15.1. **(a)** 1.73 V, **(b)** 108 mV

PP 15.2. 8.17×10^{23} electrones

PP 15.3. 6.65×10^{23} átomos

PP 15.4. 1.59 h

PP 15.5. 2.11×10^{-44}

PP 15.6. 2.32×10^{-9}

PP 15.7. **(a)** 34.0×10^6 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$, **(b)** 10.0×10^6 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

PP 15.8. 43.2×10^{-9} $\Omega \cdot m$

PP 15.9. 7 mV

PP 15.10. 1.30×10^{-8} A/m^2

PP 15.11. 1.034×10^{-7} $C \cdot m$

PP 15.13. **(a)** 3.99×10^{-4} $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$, **(b)** 2.50×10^3 $\Omega \cdot m$

PP 15.14. 2.0×10^{-11} $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

15.1. **(a)** 55.0 A, **(b)** 3.14×10^{-9} A, **(c)** 7.85×10^{-19} A

15.3. **(a)** 40.0 m/s, **(b)** 12.5 μm

15.5. 5.66 Ω

15.7. 734 m

15.9. 994 °C

15.11. **(a)** 0.0353, **(b)** 0.0451

15.13. 3.75×10^{-13} (para GaP), 1.79×10^{-6} (para GaSb)

15.15. 29.0 mV

15.17. 24.6 mV

15.19. ≈ 500 °C

15.21. 8.80 m

15.23. 6.29 kW

15.25. 31.9×10^{-9} W

15.27. ≈ 2210

15.31. 4.34×10^{-5} C/m^2

15.33. 1.20×10^{-4} C/m^2

15.35. 4.03×10^{-4} C/m^2

15.37. 112% de aumento

15.39. 109 MPa

15.43. 5.2×10^{-10}

15.45. **(a)** 0.657 (electrones), 0.343 (huecos); **(b)** 0.950 (electrones), 0.050 (huecos)

15.47. 1.74×10^4 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

15.49. **(a)** 38.1×10^6 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$, **(b)** 27.6×10^6 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

15.51. 3.53×10^7 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

Capítulo 16

PP 16.1. 1.77 eV

PP 16.2. 66.1°

PP 16.3. **(a)** 0.0362, **(b)** 0.0222

PP 16.4. 0.0758

PP 16.5. 1240

PP 16.6. 697 nm

PP 16.7. 87.0°

PP 16.8. 464 nm

16.1. **(a)** 3.318×10^{14} s^{-1}, **(b)** 1.786 eV

16.3. 16.9% menor

16.5. **(a)** 40.98°, **(c)** 41.47°

16.7. 34.0%

16.9. 40.8°

16.11. 323 nm

16.13. 2594

16.15. 7.14

16.17. 822 nm

16.19. 4.87 μs

16.21. 400 nm $\leqslant \lambda \leqslant$ 549 nm

Capítulo 17

PP 17.1. 2.1×10^{-8}

PP 17.2. **(a)** 24.8 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

PP 17.3. 474 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

PP 17.4. 5.2×10^{21} átomos/m^3 ($\ll 20 \times 10^{24}$ átomos/m^3)

PP 17.5. 8.44×10^{-8}

PP 17.6. **(a)** 135 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

PP 17.7. **(a)** 16.6 ppb, **(b)** 135 °C, **(c)** 55.6 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

PP 17.8. **(a)** 1880 nm, **(b)** 95 600 nm

PP 17.9. 4.07×10^{21} átomos/m^3

PP 17.10. 2.20×10^4 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

PP 17.11. 0.9944 (electrones), 0.0056 (huecos)

PP 17.12. 31.6% aumento

PP 17.13. 1.31 partes por billon (ppb) Al

17.1. **(a)** 1.24×10^{11}, **(b)** 1.24×10^{11}

17.5. 10 K

17.7. 4.77%

17.9. **(a)** 9.07×10^{-6} mol %, **(b)** 4.54×10^{21} átomos/m^3 ($\ll 1000 \times 10^{24}$ átomos/m^3)

17.11. **(a)** Hueco electrónico, **(b)** 3.29×10^{18} m^{-3}, **(c)** 7.6 m/s

17.13. 15.8 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

17.15. 285 °C

17.17. 5.41 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

17.19. 2.07 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

17.21. 317 K (= 44 °C), tomando temperatura ambiente 300 K

17.23. **(a)** 1.11×10^{-10}, **(b)** 9.31×10^{-7} K, **(c)** 289 K

17.27. 2.85×10^{21} átomos/m^3

17.33. 7.5 K

17.35. 0.1 °C

17.37. 0.973 (electrones), 0.027 (huecos)

17.39. 0.337

17.41. 2.76 ppm

17.43. **(a)** 55.1 ppm Pb, **(b)** 4.1 ppm Pb

17.45. **(a)** 10^3 m/s, **(b)** 7.14×10^3 V/m, **(c)** 5.14 gigahercios

17.49. **(a)** 10^3 m/s, **(b)** 7.14×10^3 V/m, **(c)** 10.3 gigahercios

Capítulo 18

PP 18.1. $B = 0.253$ weber/m^2, $M = 1.0 \times 10^3$ amperios/m

PP 18.3. **(a)** 0.65 weber/m^3, **(b)** 4.57×10^5 amperios/m

PP 18.4. 8 μ_β

PP 18.5. 1.26×10^5 A/m

PP 18.6. 44 J/m^3

PP 18.7. ≈ 3.3 J/m^3

PP 18.8. 0.508 (Fe^{3+}), 0.591 (Ni^{2+})

PP 18.9. **(a)** 0, **(b)** 80 μ_β, **(c)** 0.89

18.1. $B = 0.251$ weber/m^2, $M = 10$ amperios/m

18.5. **(a)** 0.99995, **(b)** diamagnetismo

18.7. **(b)** 0.36 weber/m^2, **(c)** -25 A/m

18.9. **(b)** 0.92 weber/m^2, **(c)** -18 A/m

18.13. **(a)** 40 μ_B, **(b)** 6.04×10^5 A/m

18.15. 24 μ_B

18.17. **(a)** 0.591, **(b)** 0.432

18.19. 2.64 kW/m^3

18.21. 67 J/m^3

18.23. 4.02 kW/m^3

18.25. 1.50 kW/m^3

18.33. **(a)** 38×10^4 Amperios-vuelta/m, **(b)** 14% error

18.35. **(a)** 2.4 kW/m^3, **(b)** blando

Capítulo 19

PP 19.1. 2.5 μm

PP 19.2. **(a)** 1.75, **(b)** sí

PP 19.3. 3.13×10^{16} s^{-1}

PP 19.4. **(a)** Cinc corroído, **(b)** 1.110 V

PP 19.5. 0.0323 m^3

PP 19.6. 4.25

PP 19.7. **(a)** 1.5 kg, **(b)** 6.0 kg

PP 19.8. −0.48 V

PP 19.9. **(a)** 82.7 nm, **(b)** ultravioleta

PP 19.10. 415 μm

PP 19.11. $E(L_\alpha) = 655$ eV, E(LMM) = 602 eV

19.3. 1.88

19.7. $1.56 \times 10^{16}\ s^{-1}$

19.9. $2.08 \times 10^{16}\ s^{-1}$

19.11. **(a)** 0.467 V, **(b)** Cr

19.13. **(a)** níquel, **(b)** fase rica en estaño, **(c)** 2024 aluminio, **(d)** latón

19.15. $2.54 \times 10^{-3}\ m^3$

19.17. $0.0157\ m^3$

19.19. 0.302 V

19.21. 0.235 V

19.23. 21.8 kg

19.25. **(a)** 7.50 μm, **(b)** 37.5 μm

19.27. $1.19\ A/m^2$

19.29. $1.55 \times 10^{-4}\ A/m^2$

19.31. **(a)** 1.22×10^{-3} nm, **(b)** rayos X o rayos γ

19.33. 148 μm

19.35. **(a)** 8049 eV, **(b)** 8907 eV, **(c)** 858 eV, **(d)** 7116 eV, **(e)** 783 eV

19.37. **(a)** 40.6°

Capítulo 20

PP 20.1. S7 enfriado en corriente de aire desde 940 °C y revenido a 540 °C; S7 enfriado en corriente de aire desde 940 °C y revenido a 425 °C

PP 20.2. 15.2×10^6 l

PP 20.3. 2.18

PP 20.4. 7059 eV

20.1. S5 enfriado en aceite desde 870 °C y revenido a 650 °C
L2 enfriado en aceite desde 855 °C y revenido a 540 °C

20.3. 80 − 55 − 06

20.5. Polietileno y polipropileno

20.9. **(a)** 120 kg, **(b)** 9.96×10^4 l (por avión)

20.13. Adecuado

20.15. Plástico reforzado con fibra de carbono

20.19. Poliéster 1

20.21. $1.45 \times 10^{-9}\ m^2$

20.23. **(a)** 2.19 eV, **(b)** 1.91 a 2.10 eV

20.25. 0.2269 nm(V), 0.1488 nm(Ni), 0.1283 nm(Zn), 0.09794 nm(Se), 0.01409 nm(Pb)

20.31. **(a)** difícil, **(b)** fácil

20.33. **(a)** difícil, **(b)** fácil



Índice

A

Acero,
galvanizado, 691-693
temple, 383
tratamiento térmico, 357-364
templado austensítico, 383
templado martensítico, 359-360, 364, 383
Aceros, 392
Aceros de alta aleación, 393
Aceros de alta resistencia y baja aleación, 395
Aceros de baja aleación, 393
Aceros de herramientas, 400
Aceros inoxidables, 398
Acetales, 10, 197, 212, 263, 548
Acrílicos, 3, 10, 198, 212, 263
Activación térmica, 152
Adherencia, 494
Aditivos, 492
colorantes, 574
pigmentos, 574
Aerosoles, 745
Agencia de Protección Ambiental, 745-746
Agrietamiento por corrosión por esfuerzo, 284
Aislante superficial de baja temperatura reutilizable, 249-250
Aleación Sendust, 661
Aleaciones amorfas, 413
Aleaciones de aluminio no tratable térmicamente, 420
Aleaciones de aluminio tratables térmicamente, 420
Aleaciones de aluminio, 14, 203, 315
Aleaciones de magnesio para forja, 426
Aleaciones de magnesio para moldeo, 425
Aleaciones de magnesio, 14, 203
Aleaciones de solidificación rápida, 406
Aleaciones férreas, 392
Aleaciones ligeras, 392
Aleaciones Mg-Al, 425
Aleaciones no férreas, 392
Almacenamiento magnético, principio de, 660
Aluminio, 6
Aluminio anodizado, 676, 677
Ampere, Andre Marie, 524**n**
Amplificador, 623
Análisis de fallo Titanic, 285-286
Análisis de fallos, definido, 260
Análisis de fallos/prevención, 259
energía de impacto, 260-266
temperatura de transición dúctil-frágil, 260, 265
test de Charpy, 261-262
test de Izod, 262-263
ensayos no destructivos, 260, 279-284
ensayo de ultrasonidos, 280-283
ensayo por líquidos penetrantes, 282
ensayo por partículas magnéticas, 281
ensayos de corrientes inducidas, 281
ensayos de emisión acústica, 282
radiografía por rayos X, 279-281
fatiga, 260
curva de fatiga, 270-272, 276
resistencia a la fatiga, 273-274
mecánica de la fractura, 260, 266-267, 287, 288

fatiga del metal, 274, 276
fatiga estática, 260, 274
factor de intensidad de tensiones, 272
modos de fallo, 284-287
agrietamiento por la corrosión bajo tensiones, 284
fallo por desgaste, 284
fallo por fatiga de corrosión, 284
fallo por fatiga, 284
fallos complejos, 287
fallos por fluencia y esfuerzos, 287
fractura dúctil, 284
fractura frágil, 192, 284
fragilidad por erosión líquida, 286
fragilidad por hidrógeno, 286, 677
fragilidad por metal líquido, 286
resistencia a la fractura, 260, 266-271
definida, 267
después del límite elástico (plasticidad), 267
mecánica de fracturas, 260, 266, 287
rotura inducida por defectos, 267-268
rotura rápida, 267
tenacidad por transformación, 268
valores típicos de, 269
Análisis superficial, 704-710
electron Auger, 705-710
espectometría por rayos-X de energía dispersada, 705, 708
espectroscopía electrónica para análisis químico, 708
fluorescencia rayos X, 705, 708
fotoelectrón rayos X espectroscopía, 708
Ángulo,
Bragg, 99, 100-107
de enlace, 43-45
difracción, 100
Anión, 30
Anisotropía, 515
Anodizado, 418
Ánodo de sacrificio, 692
Antonio Anastasio, 525**n**
Arcilla, 2, 7, 76, 173, 460, 467
Archivo de difracción de partículas pulverulentas, 103**n**
Armazón orbital, 30
Arquitectura a escala atómica, 14
Arquitectura a escala microscópica, 14
Arrhenius, Svante August, 151**n**
Arseniuro de galio, 14, 580
Artificial, 418
Artilugios con semiconductores,
circuitos integrados, 17, 82, 141, 558, 623, 624, 634
microcircuitos, 13
rectificador (diodo), 621, 624, 627, 630
transistores, 623, 629
transistor de efecto campo, 623
transistor de empalme bipolar, 623
unión *p-n*, 621
Aspectos medio-ambientales del diseño, 744-748
Átomo-gramo, 24
Atracción culómbica, 31
Aumento de las propiedades mecánicas tras estiramiento, 482
Austenita, 308, 350
Auto-difusión, 156
Auto-propagación
síntesis, 463
Avogadro, Amadeo, 24**n**

B

Bainita, 383
Bajo orden de magnitud, 132, 143
Banda de conducción, 532
Banda de energía, 530
Banda de valencia, 530
Banda espectral, 740
Base del transistor, 622
Bedworth, R. E., 675**n**
Beer, August, 279**n**
Bernal, John Desmond, 133**n**
Bias frontal, 622
Biomateriales, 731
Bloch, Felix, 646**n**
Bohr, Niels Henrik David, 644**n**
Boltzmann, Ludwig Edward, 152**n**
Bombillas de vapor de sodio, 15
Bonificado, 417, 431
Bragg, William Henry, 99**n**
Bragg, William Lawrence, 99**n**
Bravais, Auguste, 63**n**
Brillo superficial, 572
Brinell, Johan August, 209**n**
Bronces, 408
Buckyball, 78
Buckytube, 78
Bucle de histeresis, 551, 643
Burgers, Johannes Martinus, 121**n**

C

Cables cuánticos, 627
Calentamiento por efecto Joule, 653
Calor específico, 240, 255
Cámara de Laue, 101-103

Camino aleatorio, 156
Camino medio libre, 538
Campo coercitivo, 551, 560, 643, 648, 660, 661, 665
Campo magnético, 638
Campo magnético crítico, 661
Capacidad calorífica, 240, 243, 255
  temperatura Debye, 242
Capacidad refractaria, 311
Capacitor, 547
Carburación, 150, 158
Carburo de silicio, 452
Catión, 30
Cátodo, 679
Cavitación, 700
Celda de concentración de oxígeno, 685
Celda electroquímica, 678-680, 686-687, 709
Celda galvánica, 681
Celdas de efusión (celdas Knudsen), 618
Celdas Knudsen, 618
Celdas unitarias, 62-63
  no-primitivas, 101
  primitivas, 101
Celulósico, 198, 212, 263, 569
Cementita proeutectoide, 328, 329, 356
Cerámica, 448
Cerámica electrónica, 73, 451, 547
Cerámica magnética, 451
Cerámica nuclear, 450-451
Cerámica vítrea, 7, 448, 457-458
  composición de, 7, 457
Cerámicas blancas, 449
Cerámicas con óxidos y sin silicatos, 449
Cerámicas transparentes, 15, 19
Cerámicos, 6-9, 55, 448-469
  arcilla, 2, 7, 75, 173, 449, 460, 467
  circona parcialmente estabilizada, 252, 269, 290, 319, 451, 452
  clasificación eléctrica, 558-559
  color, 573-575
  cristalino, 448
  degradación química, 697
  electrónico, 73, 451, 547
  fatiga estática, 276
  fluencia, 215
  índice de refracción, 566, 568-570
  loza blanca, 449
  loza, 449
  magnético, 451
  monóxido, 452
  óxidos no silicatos, 449
  procesado, 458-466
    calcinación, 459
    colada de cerámicos, 458
    colada en barbotina, 459
    divitrificación controlada, 459
    generadores de vidrio, 459
    procesado biomimético, 462-463
    procesos a forma final, 463
    procesos sol-gel, 459
    síntesis autopropagada, 463-464
  propiedades mecánicas de la fractura frágil, 193, 284
    modelo de grieta de Griffith, 194-196
    módulo de rotura, 193
  refractarios, 449
  silicatos, 7, 448
  transparente, 15, 19
Ciencia e ingeniería de los materiales, 4
Cinc, 412
Cinética, 343-388
  crecimiento de grano, 344
  de Arrhenius, 231
  endurecimiento por maduración, 368
  endurecimiento por precipitación, 344, 368-371
  endurecimiento, 344
  interfaces coherentes, 369
  recocido, 344, 371-376
  recristalización, 344, 373-375
  recuperación, 344, 372-373
  sobre-envejecimiento, 368
  trabajo en frío, 371-372
  transformaciones fuera de fase para no metales, 377-382
  tratamiento de la disolución, 368
  zonas de Guinier-Preston (G.P.), 369
Circonio, 413
Circuitos integrados, 17, 82, 141, 623, 624, 634
Clasificación de los enlaces, 53-54
Clasificación eléctrica de los materiales, 558-559
Clean Air Act, 746-745
Clean Water Act, 746
Cobre, 576
Coeficiente de expansión térmica lineal, 243
Coeficiente de difusión, 157
Coeficiente de Hall, 603
Coeficiente de Pilling-Bedworth, 675, 709
Coeficiente de Poisson, 187
Coeficiente de segregación, 616
Coeficiente térmico de resistividad, 536
Cohesión, 495
Colada de barbotina, 459
Colector de un transistor, 623, 629
Color, 573-575
Colorantes, 574

Componente, 294
Comportamiento eléctrico. *Véase también* Conductividad; Aislantes; Semiconductores
aislantes, 524
banda de conducción, 532
clasificación de los materiales, 558, 559
conductividad, 525
conductores,
pares térmicos, 538-541
recorrido libre medio, 538
superconductores, 541-547
variación de la resistividad con la temperatura, 537
función Fermi, 531
intervalo entre bandas de energía, 532
materiales compuestos, 11-12, 24, 55
nivel Fermi, 531
niveles de energía y bandas de energía, 26, 529
regla de Hund, 529
resistividad, 525
semiconductores, 555-558
transportadores de carga y conducción, 524, 528
velocidad de deriva, 525
Comportamiento mecánico, 177-238
cerámica/vidrios, 192-196
fractura fragil, 192, 284
modelo Griffith para grietas, 192-195
módulo de rotura, 193
fluencia, 213-221
crecimiento de dislocaciones, 214
curva de fluencia, 214
datos de velocidad de fluencia, 217-219
definido, 214
en cerámicas, 215
etapas de deformación, 214
y relajamiento de esfuerzos, 217
deformación elástica, 181, 201-202
dureza, 209-213
número de dureza Brinell, 209, 211
números de dureza, 209
Rockwell, 220
test de dureza, 209
tipos de, 210
metales, 178-192
aleaciones metálicas, 179, 183, 186, 219, 288
coeficiente de Poisson, 187
deformación, 181
deformación de cortadura, 188
deformación elástica, 181
deformación plástica, 182
ductilidad, 185
esfuerzo, 181
esfuerzo de cortadura, 188
esfuerzo residual, 183
exponente de endurecimiento por deformación, 185
límite elástico, 186
límite elástico superior, 186
longitud de calibrado, 181
módulo de cortadura, 188, 202
punto inferior de fluencia, 101
relación resistencia peso, 183
resistencia específica, 183
resistencia, 181
tenacidad, 185
deformación plástica, 202-209
endurecimiento por disolución, 205
esfuerzo crítico de cortadura, 202
esfuerzo crítico de cortadura deducido, 207
esfuerzo de cortadura deducido, 207
sistema de deslizamiento, 203
polímeros, 196-200
módulo de flexión, 196
módulo dinámico de elasticidad, 197
resistencia a la flexión, 196
esfuerzo *vs.* deformación, 178-200
deformación viscoelástica, 221-230
deformación viscosa, 221
elastómeros, 228-230
polímeros orgánicos, 224-227
referencias cruzadas, 227
temperatura de reblandecimiento, 221
temperatura de transición vítrea, 221
vidrios inorgánicos, 222-224
Comportamiento mecánico del vidrio de seguridad, 225-226
Comportamiento óptico,
fibras ópticas, 582-585
fotoconductores, 566-567, 585
luz visible, 8, 15, 98, 136, 279**n**, 566-567
fotones, 568, 580
propiedades ópticas, 120, 141, 147, 448, 455, 568-579
color, 573-575
índice de refractividad, 566, 568-570
luminiscencia, 575-576
opacidad, 572, 573
reflectancia, 570
reflectividad/opacidad de los metales, 575-579
transparencia, 572
traslucencia, 572
sistemas ópticos/aparatos, 579-587
láseres, 579-582
pantallas de cristal líquido, 585
Comportamiento térmico, 240-257
calor específico, 240, 255

capacidad térmica, 240-243, 255
conductividad térmica, 240, 246-251
choque térmico, 240, 251-255
expansión térmica, 240, 243-246
Composición eutéctica, 303, 307
Composición hipereutéctica, 324, 328
Composición hipoeutéctica, 326, 328
Composiciones comerciales, 659
Composites de matriz metálica, 3
Compresión isostática en caliente, 437
Compuesto estructural, 729
Compuesto intermedio, 312
Compuesto no-estequiométrico, 117
Compuestos cerámicos, 62
Compuestos de matriz cerámica, 507
Compuestos de matriz metálica, 507
Compuestos de matriz polimérica, 507
Compuestos III-V, 83, 611
Compuestos II-VI, 83, 611
Compuestos semiconductores, 83, 611-614
grupo II-VI, 83, 611
grupo III-V, 83, 611
Concentración iónica, 685
Conducción eléctrica, 535
Conducción electrónica, 535
Conductividad, 525
Conductividad térmica, 240, 246-251
ley de Fourier, 246
Conductores, 524
coeficiente de temperatura, 536
recorrido libre medio, 538
superconductores, 541-547
termopares, 538-541. *Véase* Superconductores
Conformado superplástico, 437
Constante de Boltzmann, 152, 531
Constante de Faraday, 687
Constante del gas, 150, 160, 215, 218, 223
Constante dieléctrica, 548
Constante pre-exponencial, 150
Contenedores de vidrio, 455
reciclado, 715, 744, 747-750
Contorno del grano, 125, 143, 690
Contraste de difracción, 136
Corrientes inducidas, 653
Corrosión acuosa, 672, 678, 685, 702, 709
ataque electroquímico, 678-680
corrosión por reducción gaseosa, 672, 685, 689
efecto sobre las propiedades mecánicas, 689-690
esmaltes, 692
galvánica, 680-685, 692
métodos de prevención, 690-694
inhibidores, 692
recubrimientos protectores, 691
selección de materiales, 691
selección del diseño, 691
Corrosión acuosa, 672-678, 685, 700, 709. *Véase también* Corrosión
celda (o pila) electrolítica, 678-680, 686-687, 709
celda de concentración, 678-679
electroplateado, 679-680, 685, 690, 710
reacción anódica, 679, 681, 685
reacción catódica, 679, 682, 685-687, 694, 710
reacciones de semi-pila, 679, 682, 694, 696
Corrosión galvánica, 672, 684, 686
sucesión de fuerzas electromotrices, 682
sucesiones galvánicas, 682-683, 710
Corrosión por par galvánico, 680-684
Corrosión-fatiga, 700
Coulomb, Charles Augustin de, 31**n**
Crecimiento del grano, 344, 335, 376
Crecimiento perfecto de cristales, 82
Cristales de ventana, 455
Cruces de Josephson, 662
Cúbica centrada en cuerpo, 66, 106
Cúbica diamantina, 82
Cuello abajo, 184, 185
Cuproaluminios, 408
Cuproberilios, 408
Curva de fatiga, 270-272
Curva esfuerzo-deformación, 181
Curva S-N, 271, 277
Curvas de polarización, 694-696
Curvas de saturación, 159
Charpy, Augustin Georges Albert, 261**n**
Chip, 624
Choque térmico, 240, 251-255

D

Daño por radiación, 697-700
Davy, Humphry, 687**n**
Debye, Peter Joseph Wilhelm, 242**n**
Defecto de Frenkel, 120
Defecto Schottky, 120
Defectos cristalinos, y estructuras no cristalinas, 113-148
Defectos en planitud, 114, 124-131, 143-144
contorno de inclinación, 126-127
contorno del grano, 125
contorno gemelo, 125, 143
diámetro del grano, 130
dislocaciones del contorno del grano, 128
modelo de Hirth-Pound, 125
número de tamaño del grano, 129-130

posiciones de red coincidentes, 127
tamaño del grano, 129
Defectos lineales (dislocaciones), 114, 121, 124, 143
Defectos puntuales, 114, 119-121
de la vacante, 119
defecto Frenkel, 120-121
defecto Schottky, 120
inersticiales, 119
producción térmica de, 154-156
vacante, 119
y difusión en estado sólido, 156-166
Deformación, 181
Deformación cortante, 188
Deformación elástica, 181-182, 201-202
Deformación permanente, *véase* deformación plástica
Deformación plástica, 182, 202-209
esfuerzo crítico de cortadura, 202
esfuerzo crítico de cortadura resuelto, 208
esfuerzo de cortadura resuelto, 207
sistema de deslizamiento, 203
Deformación viscoelástica, 221-230
elastómeros, 228-230
módulo de elasticidad, 182
polímeros orgánicos, 224-227
referencias cruzadas, 227
temperatura de reblandecimiento, 221
temperatura de transición vítrea, 221
vidrios inorgánicos, 222-224
Deformación viscosa, 221
Degradación medio-ambiental. *Véase también* Corrosión acuosa; Corrosión gaseosa; Reducción; Oxidación
análisis de la superficie, 704-710
corrosión acuosa, 672, 678, 685, 702, 709. *Véase también* Corrosión
celda de concentración, 678-680
celda electroquímica, 678-680, 682-688, 709
plaqueado electrolítica, 679-680, 685, 690, 710
reacción anódica, 679, 681, 685
reacción catódica, 679, 681, 685-687, 694, 710
reacciones de semi-celda, 679, 681-682, 694, 695-696, 697
corrosión galvánica, 672, 684, 686
celda de concentración de oxígeno, 685-686
celda de concentración iónica, 685
ecuación de Nerst, 686-687, 710
herrumbre, 686
reducción gaseosa, 672, 685-688
serie de fuerza electromotriz (emf), 682
serie galvánica, 682-683, 710
corrosión,
acuosa, 672, 678, 685, 702, 709, 710
galvánica, 672, 682, 686
métodos de prevención, 690-693
por reducción gaseosa, 672, 685-689
curvas de polarización, 697-700
daños por radiación, 697-700
degradación química de cerámicas y polímeros, 697
desgaste, 700-702
esfuerzo mecánico, 202, 260, 552, 672, 689-690
oxidación,
aluminio anodizado, 676
descascarillado, 676, 709
fragilización por hidrógeno, 286, 677
ley del crecimiento lineal, 674-675
ley del crecimiento logarítmico, 678, 709
ley del crecimiento parabólico, 675, 677, 709
razón de Pilling-Bedworth, 675, 709
Degradación química de cerámicas y polímeros, 697
Denominación de los elementos químicos, 27-28
Densidad atómica lineal, 89
Densidad crítica de corriente eléctrica, 544
Densidad de carga, 547
Densidad de flujo, 639
Densidades planarias, 90
Deposición en fase vapor, 625
Depósito de vapor, 618
Desarrollo de microestructuras durante el enfriamiento lento, 323, 336
composición hipereutéctica, 324
composición hipereutectoide, 328
composición hipoeutéctica, 326
composición hipoeutectoide, 328
fundición blanca, 327, 328
fundición gris, 328
proeutectoide cementita, 328
proeutéctica beta, 326
Desarrollo microestructural durante el calentamiento lento, 323-336
Descascarillado, 676, 709
Desgaste, 700-701
abrasivo, 700-701
adhesivo, 700
agrietamiento por corrosión bajo tensiones, 284, 702
cavitación, 700-703
coeficiente, 701
corrosivo, 700
erosión, 700-703
fatiga por corrosión, 286, 702
por fatiga superficial, 700
Desplazamientos de la red, 87
Desvitrificado, 9
Devitrificación controlada, 459
Diagrama binario, 298

Diagrama de Arrhenius, 151, 160-161
Diagrama de energía de enlace, 47
Diagrama de fase Cu-Ni, 302
Diagrama de fase Cu-Zn, 318, 276, 684, 712
Diagrama de fase Fe-C, 310
Diagrama de fase NiO-MgO, 302
Diagrama de fase Pb-Sn, 298, 306
Diagrama de fases Al-Cu, 315, 369
Diagrama de fases Al-Mg, 316
Diagrama de fases Al-Si, 304, 618
Diagrama de fases CaO-ZrO, 316, 377, 450
Diagrama de fuerza del enlace, 32
Diagrama de niveles de energía, 26
Diagrama eutéctico, 303-304
    con solución sólida limitada, 304-307
    sin solución sólida, 302-304
Diagrama eutectoide, 307-309
Diagrama peritéctico, 309-312
Diagrama TTT, 490
Diagramas:
    binario general, 312-316
    binarios, 298
    eutectoide, 307
    nivel de energía, 26
    peritéctico, 309-312
    polar, 571-573
    temperatura-tiempo-transformación, 344, 349-364, 377, 383
    ternario, 298
Diagramas de fase, 293-341
    campo de fase, 299
    como diagramas binarios, 298
    como diagramas ternarios, 298
    definida, 294
    desarrollo microestructural durante el enfriamiento lento, 323-336
        cementita proeutectoide, 328
        composición hipereutéctica, 324
        composición hipereutectoide, 328
        composición hipoeutéctica, 326
        composición hipoeutectoide, 328
        fundición blanca, 327, 328
        fundición gris, 328
        proeutéctica β, 326
    diagrama eutéctico con solución sólida limitada, 304-307
    diagrama eutéctico sin solución sólida, 302-304
    diagrama eutectoide, 307-309
    diagrama peritéctico, 309-312
    diagramas generales binarios, 312-319
    equilibrio másico, 319
    estado puntual, 300
    línea de vínculo, 300
    líquido, 300
    punto invariante, 300
    regla de fase, 294-299
        grados de libertad, 296
        regla de fase de Gibbs, 296, 336
        variables de estado, 296
    regla de la palanca, 317-322
    sólido, 300
    solución completa sólida, 299-300
Diagramas polares, 571-572
Diagramas ternarios, 298
Diagramas TTT, 344, 349-364, 377, 383
    transformaciones por difusión, 349-352
        austenita, 308-350
        bainita, 383
        perlita, 350, 383
    transformaciones sin difusión, 350, 352-357
        enfriamiento contínuo de diagrama de transformación (CCT), 355
        martensita, 352-359
Diamagnetismo, 640, 664
Diámetro del grano, 130
Dieléctrico, 547
Difracción, 98
Difracción X, 98-106, 107
Difractómetro, 103
Difusión, 149-175
    auto difusión, 156
    carburación, 150, 158
    defectos térmicos puntuales de producción, 154-156
    estacionario, 150, 166-168
    estado sólido, 150
    límites del grano, 125, 150, 170
    proceso activado térmicamente, 150-153
    superficie, 150, 170
    trayectorias alternativas, 169-172
    volumen, 170
Difusión a través de la masa, 179
Difusión contorno del grano, 125, 150, 170
Difusión en estado sólido, 150
    y defectos puntuales, 156-166
Difusión estacionaria, 150, 166-168
Difusión intersticial, 160
Difusión superficial, 150, 170
Difusión volumétrica, 170
Difusividad, 157
Diodo, 621-622, 624, 627-628, 630
Diodo emisor de luz, 740-741
Dipolo, 638
    inducido, 50, 53, 550, 551
    permanente, 51, 53

Direcciones de red, 86
Diseño,
    aspectos ambientales del diseño, 744-748
    para el medio ambiente, 745-751
    selección y prevención de la corrosión, 691
Dislocación del borde, 122
Dislocación en tornillo, 122
Dislocación mezclada, 122
Dislocaciones, 114, 143
Dislocaciones del contorno del grano, 128
Disolución sólida aleatoria, 115, 117
Disolución sólida de sustitución, 114-115, 117
Disoluciones sólidas, 114-116, 143
    compuesto no estequiométrico, 117
    intersticial, 116
Dispersión de la luz, 15, 98, 573-574
Distribución de Maxwell-Boltzmann, 152
Dobles enlaces, 41
Dominios, 645
Dopantes, 597, 599, 601, 603, 621, 624-626
Ductilidad, 6, 185
Dureza, 211-213
    Brinell, 209, 211, 220
    clases de, 210
    ensayo de dureza, 209
    número Brinnell de dureza, 209, 211
    números de dureza, 209
    Rockwell, 209

E

Ecuación de Arrhenius, 151, 160
Ecuación de Bragg, 99
Ecuación de Nernst, 686-687, 710
Edad de piedra, 2
Edad de bronce, 2
Edad del cobre, 2
Edad del hierro, 2
Efecto Hall, 602
Efecto piezoeléctrico inverso, 552
Efecto Seebeck, 566
Electroluminiscencia, 575
Electrón Auger, 705-710
Electronegatividad, 49
Electrones, 24-26, 524
    Auger, 705
    densidad de electrones, 41
    deslocalización, 47, 55
    libre, 532
Electrones de valencia, 41
    deslocalizado,47
Electrones primarios, 137
Electrones secundarios, 137
Elementos no metálicos, 7
Elevación de dislocación, 214
Emigración de la vacante, 156
Emisión acústica, 282
Emisión de rayos X inducida por protones, 745
Emisor, transistores, 622
Emparejamiento de spin antiparalelo, 649
Endurecimiento, 364-368
    definido, 364
    ensayo Jominy de final de apagado, 364-365, 383
    solución, 205
Endurecimiento a la deformación, 183, 372
Endurecimiento de la disolución, 205
Endurecimiento por maduración, 368
Endurecimiento por precipitación, 344, 368-371
    interfaces coherentes, 369
    por envejecimiento, 368
    sobre-envejecimiento, 368
    tratamiento de la disolución, 368
    zonas de Guinier-Preston, 369
Energía de activación, 150
Energía de enlace, 32
Energía de impacto, 260-266
    ensayo Charpy, 261-262
    test de Izod, 262-263
    transición dúctil-frágil temperatura, 260-262
Energía de superficie, 496
Enlace atómico, 24
    enlace covalente, 24, 41
    enlace iónico, 24
    enlace metálico, 24, 47-50
    enlace primario, 24, 27, 53
    enlace secundario (Van der Waals), 24
    estructura atómica, 24-30
    fuerza del enlace, 32
    fuerzas repulsivas, 31, 32
    longitud del enlace, 31
Enlace covalente, 24, 41-47, 645
Enlace metálica, 24, 47-50, 55
Enlace químico, 50
Enlaces,
    atómico, 24
    clasificación, 53-54
    covalente, 24, 41-47, 645
    doble, 41
    físico, 50
    iónico, 24
    metálico, 24, 48, 50
    primario, 24, 27, 53
    químico, 50

Van der Waals, 24, 50, 52, 77
Ensayo corrientes inducidas, 281
Ensayo Charpy, 261-262
Ensayo de penetración de líquidos, 282
Ensayo de tracción, 181
Ensayos no destructivos, 260, 279-284, 288
de corrientes inducidas, 281
de emisión acústica, 282
de partículas magnéticas, 281
del líquido penetrante, 282
radiografía por rayos X, 279-280
ultrasónicos, 280-281
Ensayos ultrasónicos, 280-281
Entrecruzamiento, 227
Epitaxia, 618
Epitaxia por haces moleculares, 618
Epoxi, 3, 199, 212, 263, 569
Equilibrados, 511
Equilibrio másico, 317-319
Equilibrio microestructural desarrollo, 293-341
Erosión, 700
Esfuerzo, 181
Esfuerzo cortante, 188
Esfuerzo cortante calculado, 207
Esfuerzo cortante crítico, 202
Esfuerzo de tracción, 183
Esfuerzo deformación *vs.*, 178-200
Esfuerzo mecánico, 202, 552, 672, 689, 690
Esfuerzo residual, 183
Esmalte, 455
Esmalte vítreo, 454
Esmaltes de porcelana y prevención de la corrosión, 692
Espaciado interplanar, 100
Espectro de radiación electromagnética spectrum, 99
Espectrometría por rayos-X de energía dispersa, 705, 708
Espectroscopía electrónica para análisis químico, 708
Espectroscopía fotoelectrónica por rayos X, 708
Espesamiento, 494
Esquema de de partículas pulverulentas, 103
Estado, 296
Estado puntual, 300
Estaño, 412
Estimación del ciclo de vida, 745
Estructura atómica, 24-30
Estructura caolín, 75
Estructura cúbica centrada en caras, 66, 106
Estructura cúbica compacta, 67
Estructura de blenda, 83
Estructura de fluorita, 70
Estructura de la cristobalita, 72
Estructura de wurtzita, 84
Estructura del cloruro de cesio, 70
Estructura del cloruro de sodio, 30, 70
Estructura del corindón, 73-74
Estructura dendrítica, 436
Estructura espinel inversa, 75, 650
Estructura espinela, 74, 650
Estructura hexagonal de empaquetamiento cerrado, 67, 106
Estructura molecular de la red, 178
Estructura nido de abeja, 727-729
Estructura Perovskite, 73
Estructuras cerámicas:
caolinita, 75
cloruro de cesio, 70
cloruro sódico, 70, 71
corindón, 73-74
cristobalita, 72
espinela, 75
factor de empaquetamiento iónico, 70
fluorita, 70
perowskita, 73-74
Estructuras metálicas, 66, 67, 106-107
estructura cúbica centrada en el cuerpo, 66
estructura cúbica centrada en las caras, 66
estructura hexagonal compacta, 67
Estructuras poliméricas, 79-80
Expansión térmica, 240, 243-246
coeficiente lineal de, 243
Exponente de endurecimiento a la deformación, 185

F

Fabricación *in situ*, 442
Factor de concentración de esfuerzos, 272
Factor de empaquetamiento, 66
iónico, 70
Fallo complejo, 287
Fallo por desgaste, 284
Fallo por erosión líquida, 286
Fallo por fatiga, 284
Familia de direcciones, 88
Familia de planos, 90
densidad planar, 90
índices de Miller, 89-90, 101
índices de Miller-Bravais, 90-91
Faraday, Michael, 687**n**
Fase, definido, 294
Fatiga, 260
cíclico, 277
curva de fatiga, 270-271
en polímeros, 277
factor de intesidad de tensiones, 272
estática, 260, 274-277

mecánica de fracturas, 260, 266-267, 287
resistencia a la fatiga, 273-274
Fatiga del metal, 273-276
Fenólicos, 199, 212, 229, 241, 244, 247, 263, 569, 738, 743
Fermi, Enrico, 531**n**
Ferritas, 75
Ferroeléctrico, 549-551
bucle de histéresis, 551
campo coercitivo, 551
dominios, 645-646
paraeléctrico, 550
polarización de sarturación, 551
polarización espontánea, 550
polarización residual, 551
Ferromagnetismo, 649-652
aparejamiento por spin antiparalelo, 649
bucle de histéresis, 643
campo coercitivo, 643
dominios, 549-551
imán de Bohr, 644
inducción de saturación, 642-643
inducción remanente, 643
interacción de intercambio, 644
magnetita, 650
metales de transición, 644
momento magnéico, 644
pared de Bloch, 646
spin electrónico, 644
Feynman, Richard, 140
Fibra de índice incremental, 583
Fibra de vidrio, 11, 582-584
Fibra monomodo, 584-585
Fibras ópticas, 582-584
filtro de índice graduado, 584
fibra de modo único, 584
fibra de salto en el índice, 584
Fick, Adolf Eugen, 157**n**
Filtro con gradiente de índice, 586
Fluencia,
crecimiento de dislocaciones, 224,
curvas de fluencia, 214
en cerámicos, 215
etapas de la fluencia, 214-215
general, 267
relajación de tensiones, 217
rotura, 287
velocidad de fluencia, 217-218
Flujo de corriente, 524
Fluorescencia, 575
Fluorescencia rayos X, 705, 708
Fórmula de Fresnel, 570
Fosforescencia, 575
Fotoconductores, 585
Fotoluminiscencia, 575
Fotones, 95, 279, 566, 567, 573-576, 578-583, 585, 588
Fotorresistencia, 625
Fourier, Jean Baptiste Joseph,246**n**
Fracción de volumen ocupado, 512
Fractura dúctil, 284
Fractura frágil, 192, 284
Fractura inducida por defectos, 267
Frágil/fragilidad, 6, 15
Fragilidad del metal líquido, 286
Fragilización por hidrógeno, 286, 677
Frenkel, Yakov Ilyich, 202**n**
Fresnel, Augustin Jean, 570**n**
Fuente de luz coherente, 579
Fuente de luz incoherente, 579
Fuente, transistor de efecto campo, 623
Fuerza de enlace, 32
Fuerza repulsiva, 31-32
Fuller, Richard Buckminster, 77**n**
Fullerenos, 77
Función de error gausiano, 158
Función de Fermi, 531
Fundición, 434
Fundición blanca, 327,
Fundición dúctil (o nodular), 402
Fundición gris, 328
Fundición maleable, 402
Fundiciones, 393, 400
atruchadas, 402
blancas, 402
grises, 402
Fusión congruente, 310
Fusión incoherente, 310-311
Futuro de las fundiciones, 246

G

Galvani, Luigi, 681**n**
Galvanómetro, 681
Gauss, Johann Karl Friedrich,158**n**
Germanio, 12, 27
Gettering, 617
extrínseco, 617
intrínseco, 617
Gibbs, Josiah Williard, 296**n**
Gradiente de concentración, 157
Grado de polimerización, 472
Grados de libertad, 296

Grafito, 77
Granates, 659-660, 665
Granos, 125
Griffith, Alan Arnold, 194**n**
Guinier, Andre, 369**n**

H

Hall, Edwin Herbert, 602**n**
Henry, Joseph, 640**n**
Herrumbre, 686
Hertz, Heinrich Rudolf, 653**n**
Hetereoepitaxia, 618
Hibridación, 27
Hidroxiapatita, 451-452
Hierro, 27, 645
Hirth, John Price, 125**n**
Histéresis, 229
Homoepitaxia, 618
Hooke, Robert, 182**n**
Hueco de un electrón, 524
Hueco en banda de energía, 533
Humectación, 494
Hume-Rothery, William, 115**n**

I

Imanes cerámicos, 658-662
  de baja conductividad, 658-662
  superconductores, 661-662
Imanes de baja conductividad, 658-661
Imanes débiles, 652-655
  calentamiento de Joule, 653
  corrientes turbulentas, 653
  microestructura de orientación preferente, 653
  pérdida de energía, 653
Imanes duros, 655
Imanes metálicos, 652-658
  blandos, 653-655
  duros, 655
  superconductores, 655-656
Imanes permanentes, 664-665
  fuertes, 655
Imanes superconductores, 655-658, 661-662
Imperfecciones, 113-148
  bidimensional, 124-131
  cero-dimensional, 119-121
  microscopio, 134-143
  químicas, 114-120
  tridimensional, 131-136
  unidimensional, 121-125
Inclinación límite, 126-127
Incremento limitado en velocidad, 152
Índice de refracción, 566, 568-570
Índices de Miller, 89-91, 101
Índices de Miller-Bravais, 90-91
Inducción, 639-640, 643
  de la saturación, 642-643, 645, 650, 653-654, 664
  remanente, 643
Ingeniería verde, 745
Inhibidores y prevención de la corrosión, 692
Inspección ultrasónico por impulsos de ecos, 281
Intensidad del campo eléctrico, 525
Intensidad dieléctrica, 548
Interacción de intercambio, 644
Interdifusión, 157
Intermediados, 454
Intermetálicos frágiles, 207
Ion central, 31
Iones, 30
Ionización, 34
Isotopos, 25
Izod, E. G., 262**n**

J

Jominy, Walter, 364**n**
Josephson, Brian David, 662**n**
Joule, James Prescott, 653**n**

K

Knudsen, Martin Hans Christian, 618**n**

L

Laminado, 510
Láser pulsado, 581
Lasers, 579-582
  comercial, 581
  constantes de red, 62
  principio de funcionamiento pulsado, 581
  semiconductores, 581
Latones, 407
Laue, Max von, 101**n**
Ley de Bragg, 101-102, 104
Ley de conservación y recuperación de recursos, 746
Ley de control de sustancias tóxicas, 746
Ley de crecimiento logarítmico, 678, 709
Ley de crecimientos parabólicos, 675, 677, 709

Ley de Fourier, 246
Ley de Hooke, 182
Ley de materiales peligrosos y desechos sólidos, 746
Ley de micromecánica en sentido longitudinal, 512
Ley de micromecánica en sentido transversal, 514
Ley de Moore, 628-629
Ley de Ohm, 554
Ley de prevención de la contaminación, 746
Ley de Raoult, 478
Ley de sobre-financiación y reautorización, 746
Ley del coseno, 571
Ley del crecimiento lineal, 674-675
Leyes de la reflexión, 101
Ligero aumento de densidad, 481
Límite de resistencia, 273-274
Límite elástico inferior, 186
Límite gemelo, 126
Línea de ligadura, 300
Líneas de flujo magnético, 638
Líquido super-refrigerado, 132
Líquidus, 300
Litografía, 625-626, 628
Longitud de enlace, 31
Longitud de equilibrio del enlace, 32-35
Longitud del calibre, 181
Luminiscencia, 575-576
  electroluminiscencia, 575
  fluorescencia, 575
  fosforescencia, 575
  fotoluminescencia, 575
Luz visible, 8, 15, 98, 136, 279, 566-567
  fotones, 568, 580

M

Maduración, 417
Magnetismo, 638-642
Magnetita, 650
Magnetización, 640
Magnetón de Bohr, 644
Magnetoplumbitas, 659
Manantial de energía, 47
Marstenita, templada, 357-360, 383
Martempering, 359-360, 364
Martens, Adolf, 352**n**
Martensita, 353
Material compuesto, 11-12, 13, 24, 55
  clasificación eléctrica, 558-559
  estructural, 729
  fibra de vidrio, 11
  hormigón, 11
  madera, 11
  matriz metálica, 3
  propiedades eléctricas, 557-558
  reciclado, 716, 744, 747-750
Material polarizado eléctricamente, 552
Materiales,
  clasificación según la unión, 53-54
  tipos de, 4-14
    metales, 4-6
    cerámicas, 6-9
    vidrio, 6-9
    polímeros, 10-11
    compuestos, 11-14
    semiconductores, 12-14
Materiales del proceso, 17
Materiales fotónicos, 582
Materiales magnéticos,
  campo magnético, 638
  densidad de flujo, 639
  diamagnetismo, 640-664
  ferromagnetismo, 649-652
    emparejamiento por spin antiparalelo, 649
  ferromagnetismo,
    bucle de histéresis, 643
    campo coercitivo, 643
    dominios, 549-550
    imán de Bohr, 644
    inducción de saturación, 642-643
    inducción remanente, 643
    interacción de intercambio, 644-645
    magnetismo, 638-642
    metales de transición, 644
    momento magnético, 644
    pared de Bloch, 646
    spin electrónico, 644
  imanes cerámicos, 658-662
  imanes metálicos, 652-658
    blandos, 652-658
    duros, 655
    superconductores, 655-656
  inducción, 639-640
  intensidad de campo magnético, 638-639
  líneas de flujo magnético, 638
  magnetita, 650
  magnetización, 640
  paramagnetismo, 640, 669
  permeabilidad, 639
    permeabilidad relativa, 640
Materiales para ingeniería,
  arquitectura a escala microscópica, 14
  ciencia e ingeniería de los materiales, 4
  clasificación de las uniones, 53-54

materiales a escala atómica, 9, 14-15, 19
mundo material, 2-4
procesado de materiales, 16
selección de, 17-18
tipos de materiales, 4-14
Materiales para mástiles de windsurfing, 719, 722, 725
Materiales sustitutivos de la articulación de cadera, 729-733
Maxwell, James Clerk, 152**n**
Mecánica de fracturas, 260, 266-267, 287
Mendeleev, Dmitri, 27
Menzel, Peter, 3
Metaestable, definido, 308
Metales. *Véase también* comportamiento mecánico, 55
aleaciones férreas, 392
aleaciones metálicas, 179, 183, 186, 214, 219, 288
coeficiente de Poisson, 187
deformación, 181
deformación de cortadura, 188
deformación elástica, 181
deformación plástica, 182
ductilidad, 185
esfuerzo, 181
esfuerzo de cortadura, 188
esfuerzo residual, 183
exponente de endurecimiento a la deformación, 185
longitud de calibrado, 181
módulo de cortadura, 188, 202
punto de fluencia alto, 186
punto de fluencia inferior, 186
punto de fluencia, 186
relación resistencia peso, 183
resistencia a la fluencia, 182
resistencia específica, 183
tenacidad, 185
aleaciones no férreas, 392
de aluminio, 14, 203, 315
de magnesio, 15, 203-204
amorfos, 132
clasificación eléctrica de, 558
de transición, 644
fatiga, 273-276
fatiga cíclica en, 276
preciosos, 413
sintéticos, 742
Metálico, 4
Metalizado electrolítico, 679-680, 685, 690, 710
Metodología de análisis de fallos, componentes principales de, 287
Microcircuitos, 13, 624
Microestructura de orientación privilegiada, 653
Microestructura texturada, 653
Microscopía, 134-143
microscopio de efecto túnel, 141-142, 144
microscopio de escaneado de electrones, 136-141, 144
microscopio de fuerza atómica, 140, 141-242
microscopio de transmisión electrónica, 135-136, 144
microscopio electrónico con resolución atómica, 139
microscopio óptico, 134
Microscopio de efecto túnel, 141, 144
Microscopio de fuerza atómica, 140, 141-142, 144
Microscopio de transmisión electrónica, 135-136, 144
Microscopio electrónico de barrido, 136-140, 144
Microscopio electrónico, 378
Microscopio óptico, 134, 144
Miller, William Hallowes, 89**n**
Mineralización primaria, 451
Mineralización secundaria, 451
Modelo de Bernal, 133
Modelo de esfera blanda, 33
Modelo de esfera de Hard, 34
Modelo de grietas de Griffith, 194-195
Modelo de Hirth-Pound, 125, 144
Modelo de vidrio oxidado, 132
Modelo de Zachariasen, 131
Módulo de cortadura, 188, 202
Módulo de elasticidad, 182
Módulo de elasticidad en flexión, 196
Módulo de flexión, 196
Módulo de rigidez, 188
Módulo de rotura, 193
Módulo de Young, 182
Mol, 25
Moldeo por compresión, 501
Moldeo por extrusión, 501
Moldeo por inyección, 501
Moldeo por soplado, 501
Moldeo por transferencia, 501
Molécula, 24
Molécula polar, 51
Moléculas poliméricas, 41
Molibdeno, 413
Momento dipolar, 51, 553-555, 651
Momento magnético, 644
Monel, 302
Monocromático, 136, 580, 588
Moore, Gordon, 628
Motor de cerámica, 452
Muestra de la sección recta, 182

N

Nanoestructuras, 382
Nanotecnología, 140-141

Natural, 417
Nernst, Hermann Walther, 686**n**
Neutrones, 24
Niobio, 413
Níquel, 114
Nitruro de aluminio, 382
Nitruro de silicio, 7
Nivel de donante, 598, 603, 630-631
Nivel de energía, 26
Nivel de Fermi, 531
Nivel del receptor, 601, 602, 630
No-cristalina, 7
Nucleación, 346-350, 377, 379, 383
heterogénea, 346
homogénea, 345-346
velocidad de, 346-347
Núcleo, 24
Número atómico, 25
Número de Avogadro, 24, 152
Número de coordinación, 35
Número del tamaño del grano, 129, 143
Nylon, 66 (estructura de celda unitaria), 80, 106
Nylons, 10, 197

O

Oblea, 625
Ohm, Georg Simon, 554**n**
Onnes, H. Kamerlingh, 541
Opacidad, 572-573
Opacificadores, 572-573
Órbitas electrónicas, 25
Orden de lejanía, 132, 143
Orden de magnitud intermedio, 134, 144
Oro, 576
Osteoblastos, 451-452
Oxidación,
aluminio anodizado, 676
ataque atmosférico directo, 673-678
coeficiente de Pilling-Bedworth, 675, 709
exfoliación, 676, 709
fragilización por hidrógeno, 286, 677
ley de los crecimientos lineales, 674-675
ley de los crecimientos logarítmicos, 678, 709
ley de los crecimientos parabólicos, 675, 677, 709
Óxido de aluminio, 7, 15
Óxido de calcio, 8
Óxido de cinc, 14
Óxido de magnesio, 7
Óxido de sodio, 8
Óxidos puros, 449-450

P

Pantalla de cristal líquido, 585
Par de electrón-hueco, 533
Para contaminantes peligrosos del aire, 745
Paraeléctrico, 550
Paramagnetismo, 640, 684
Parámetros de la red, 62, 64
Pared de Bloch, 646
Pared del dominio, 645
Pasividad, 694
Pauli, Wolfgang, 528**n**
Pauling, Linus, 49
Pérdida de carga, 737
Pérdida de energía, 653
Perfil de concentración lineal, 166
Perlita, 350, 383
Permaleación, 661
Permeabilidad relativa, 640
Permeabilidad, 638
relativa, 640
Permitividad eléctrica, 548
Peso molecular promedio, 478
PET, 749
Piezoelectricidad, 552
Piezoeléctricos, 551-553
coeficiente de acoplamiento piezoeléctrico, 552
efecto piezoeléctrico, 552
efecto piezoeléctrico reverso, 552
Pigmentos, 574
Pila de concentración, 678-680
Pila electroquímica con tensión mecánica, 689
Pilkington Brothers Ltd., 225
Pilling, N. B., 675**n**
Planos de la red, 89
Plaqueado, 419
Plásticos al flúor, 10, 59
Plásticos. *Véase también* polímeros, 10
Plomo, 412
PM10, 745
PM2.5, 745
Poisson, Simeon-Denis, 187**n**
Polarización de la saturación, 551
Polarización espontánea, 550
Polarización remanente, 551
Policarbonatos, 198, 263, 269
Policloruro de vinilo, 45, 47, 752
Poliésteres, 3, 198, 212, 263, 269
Poliestireno, 47, 198-199, 212, 249, 263, 269, 752
Polietileno, 10, 41, 79, 106, 749
Polimerización por adición, 475
Polimerización por condensación, 476

Polímeros, 10-11, 55, 62, 106, 472. *Véase también* Aditivos; Termoplásticos polímeros; Polímeros termoestables
aditivos, 574
degradación química, 697
coloración en, 573-575
clasificación eléctrica de, 558
electrónicos, 742
índice refractivo para, 566, 568-570
módulo dinámico de elasticidad, 197
módulo a flexión, 196
resistencia a flexión, 196
red de estructura molecular, 178
Polímeros de ingeniería, 178
Polímeros electrónicos, 742
Polímeros no porosos, 573
Polímeros orgánicos, deformación viscoelástica, 224-227
Polímeros policristalinos, 481
Polipropileno, 749
Portadores de carga, 524-528
Posiciones de la red, 86
Posiciones octaédricas, 75
Posiciónes tetrahédricas, 75
Potencial Seebeck, 539
Pozos cuánticos, 627
Preeutéctica, 326
Preston, George Dawson, 369**n**
Prevención de fallos, definido, 260
Primera ley de Fick, 157, 172
Principio de exclusión de Pauli, 528-529
Procesado biomimético, 462-463
Procesado de los materiales, 17-18, 296, 344, 544, 745, 751
Proceso activado térmicamente, 150-153
Proceso de forja, 433
Proceso de formación del vidrio, 226-459
Proceso sol-gel, 459
Procesos de deposición, 442
Procesos en estado líquido, 442
Procesos en estado sólido, 442
Producción térmica de defectos puntuales, 154-156
Promedio en número, 478
Promedio en peso, 479
Propiedades de los materiales,
carta, 720
parámetros de diseño, 196, 716-721
Protección galvánica, 691-692
Prótesis, 729, 732
Protocolo de Kyoto, 737
Protones, 24
PTFE, 702
Puente de hidrógeno, 51
Puerta, 623
Pulvimetalurgia, 437
Punto de fluencia, 186
Punto de fluencia alto, 186
Punto de fusión, 53
Punto de reblandecimiento, vidrios inorgánicos, 222
Punto gel, 490
Punto invariante, 300
Puntos coincidentes de la red cristalina, 127
Puntos cuánticos, 627
Puntos de la red, 63
PZT, 552

Q

Quemado, 417

R

Radiación X, 98-99, 107
Radiación, 8, 99-103, 107, 249, 566-567, 673, 697
Radio atómico, 33
Radio iónico, 33
Radiografía X, 279-280
Rango de agotamiento, 600, 602, 630
Rango de fusión, vidrios inorgánicos, 222
Rango de saturación, 602, 630
Rango de trabajo, vidrio inorgánico, 222
Razón del radio, 35-36
Reacción anódica, 679, 681, 685
Reacción catódica, 679, 682, 685-687, 694, 710
Reacción eutéctica, 307
Reacción eutectoide, 307
Reacción peritéctica, 310-311
Reacciones de semi celda, 679, 682, 694, 695, 697
Reciclaje, 716, 744, 747-750
Recocido, 371-377, 418, 429
forja, 371-372
crecimiento de grano, 375
recristalización, 344, 373-375
recuperación, 344, 372
Recocidos contra acritud, 429
Recristalización, 344, 373-375
Rectificador (diodo), 621-622, 624, 627-628, 631
Recubrimientos de conversión, 419
Recuperación, 344, 372
Redes de Bravais, 63, 68, 70, 73, 106
Redes puntuales, 63
Reducción gaseosa, 672, 685-687

celda de concentración de oxígeno, 685-686
celda de concentración iónica, 685
herrumbre, 686
Refinado de la zona, 322-323, 616
Reflectancia, 570
diagramas polares, 571-572
fórmula de fresnel, 570
reflexión difusa, 571-572
reflexión especular, 571
Refractarios, 6, 449
Refractarios de espinela, 313
Regiones transpasivas, 694
Regla de Hund, 529
Regla de la palanca, 317-322
equilibrio másico, 319
Regla de las fases de Gibbs, 296, 336
Reglas de Hume-Rothery, 115-128, 299, 302
Rejilla de difracción, 98
Relación resistencia peso, 183
Relajación de esfuerzos y deslizamiento, 217
Resistencia, 524
Resistencia a la fatiga, 273-274
Resistencia a la flexión, 196
Resistencia a la fluencia, 182
Resistencia específica, 183
Resistencia química a los disolventes, 482
Resistencia última a tracción, 183
Resistividad, 525
Resolución del microscopio electrónico, 139
Roberts-Austen, William Chandler, 308**n**
Rockwell, Stanley P., 209**n**
Rotura por corrosión fatiga, 284
Rotura rápida, 267

S

Schottky, Walter Hans, 120**n**
Seaborg, Glenn, 27
Secuencia de apilamiento, 510
Seebeck, Thomas Johann, 539**n**
Segregación principal, 435
Segunda ley de Fick, 157, 172
Selección de los materiales, 17-18
aspectos ambientales de diseño, 744-747
diodo emisor de luz, 740-741
electrónica/óptica/magnética materiales, amorfos
metales para generación eléctrica distribución, 733-738
materiales estructurales cerámicos para el Space Shuttle, 249-250
materiales estructurales para estructuras nido de abeja, 727-729
materiales estructurales para mástiles de wind-surfing, 719, 722-725
reciclado, 716, 744, 747-750
sustitución, 729-733
tecnología, 738-740
y prevención de la corrosión, 691
Selenio, amorfo, 614
Sellado, 419
Semicelda, 679, 694, 695
Semiconducción, 12
Semiconductores, 12-14, 55, 555-557. *Véase también* Amorfos semiconductores; Compuesto semiconductores; Extrínsecos semiconductores; Intrínseco semiconductores; Artilugios semiconductores
amorfos, 132, 614-615
artilugios, 621, 629
clasificación eléctrica de, 558
como lasers, 581
comportamiento eléctrico, 555-557
compuestos, 83, 611-614
definido, 554
estrucuras,
estructura diamantina cúbica, 82
estructura mezclada del cinc, 83
estructura wurtcita, 84
materiales, 592
procesado de, 616-620
celdas expansivas (celdas Knudsen), 618
coeficiente de segregación, 616
deposición en fase vapor, 618
epitasia de haz molecular, 618
epitasia, 618
gettering, 648
extrínseco, 617
intrínseco, 617
hetero-epitasia, 618
homo-epitasia, 618
refinado de zona, 616
Semiconductores de tipo-*n*, 599, 600, 602, 621, 630
Semiconductores extrínsecos, 555, 597, 611
aditivos, dopantes, 597, 599, 601, 603, 621, 624-626
tipo-*n*, 599, 601, 602, 621, 630
tipo-*p*, 601-603, 621, 630
Semiconductores intrínsecos, 555, 592-597, 598, 611, 630
propiedades eléctricas de, 630
Semiconductores tipo-*p*, 304, 600-603, 650
Series de fuerza electromotriz (efm), 682
Silicatos, 7, 62, 72, 75, 106

Sílice, 7, 72, 106
Sílice vítrea, 453
Sílice-sosa-cal, 454
Silicio, 12, 43, 62, 82
Siliconas, 10
Simétricos, 511
Sinterización por plasma de chispa, 381-382
Sinterizado, 379, 381
Sistema de deslizamiento, 203
Sistemas cristalinos, 7-9, 63
caolín, 75
catorce redes cristalinos, 63
celda unitaria, 62-63
cerámicas cristalinas, 448
cloruro sódico, 70-71
constantes de la red cristalino, 62
corindón, 73
cristobalita, 72
difracción de rayos-X, 98-106
direcciones de la red cristalino, 87
estructura del cloruro de cesio, 70
estructuras cristalinas, 61-112
estructuras metálicas, 66-69, 106-107
cúbica centrado en el cuerpo, 66, 106
cúbica centrado en las caras, 66, 106
hexagonal compacta, 69, 106
factor de empaquetamiento iónico, 70
fluorita, 70
parámetros de la red cristalino, 62-64
perovskita, 73-74
planos de la red cristalino, 89
polímero, 79-80
posiciones de la red cristalino, 86
semiconductor, 82-86
cinc blenda, 84
diamatina cúbica, 82
wurtzita, 84
sistemas cristalinos, 63
spinel, 75, 650
traslación de la red cristalino, 87
Sobre-envejecimiento, 368
Sobre-voltaje, 694
Soldadura, 436
Soldadura débil, 437
Soldadura fuerte, 437
Soldeo, 436
Solidificación rápida, 437
Sólido, 300
Sólidos no cristalinos, 114, 131-136, 143
gran orden de magnitud, 132, 143
metal amorfo, 132
modelo de Bernal, 133
modelo óxido de vidrio, 132
modelo Zachariasen, 132
orden de magnitud de pequeño, 132-143
orden de magnitud medio, 133, 144
semiconductores amorfos, 132
teoría de la red aleatoria, 132
Solución, 417
Solución sólida intersticial, 116
Soluciones sólidas ordenadas, 115-117
Soluto, 114
Sorby, H. C., 134
Spin electrónico, 644
STM. *Véase* microscopio de efecto túnel
Sulfuro de cadmio, 14, 585
Sumidero, transistor de campo, 623
Superaleaciones base cobalto, 410
Superaleaciones base hierro, 410
Superaleaciones base níquel, 409
Superconductor 1-2-3, 542
Superconductores, 541-546
densidad crítica de corriente, 544
superconductores 1-2-3, 542

T

Tabla periódica, 7, 25
Tamaño de grano, 129
Tántalo, 413
Técnica de Czochralski, 82
Técnica de Till-Little, 82
Técnicas de procesado, 433
Teja cerámica para el Space Shuttle, 249-250
Temperatura Debye, 242
Temperatura de deflexión bajo carga, 229
Temperatura de fusión definida, 482
Temperatura de reblandecimiento, 221
Temperatura de recocido de vidrios inorgánicos, 223
Temperatura de recristalización, 374-375
Temperatura de «solvus», 418
Temperatura de transición vítrea, 221, 484
Temperatura eutéctica, 303
Temple austenítico, 383
Tenacidad, 185
Tenacidad a la fractura, 6-7, 260, 266-271
electrones libres, 532
fractura inducida por defectos, 267-268
fractura rápida, 267
valores típicos de, 269
Tenacidad de la transformación, 268
Tendencia inversa, 622, 630
Tensión superficial, 495

Teoría de redes aleatorias, 132
Teoría del laminado, 516
Termistores, 539
Termoestables, 474
Termopares, 538-540
definido, 538
efecto Seebeck, 539
potencial Seebeck, 539
Termoplásticos, 473
Test de Izod, 262
Test de partículas magnéticas, 281
Test Jominy, 364-365, 383
Textura, 273
Textura de caparazón, 273
Tiempo como tercera dimensión, 344-349
Tiempo de relajación, 217
Trabajo en frío (forja), 184, 371-372
Transductor, 552
Transductores ultrasónicos, 553
Transferencia de electrones, 30
Transformaciones por difusión, 350-352
austenita, 308-350
bainita, 383
perlita, 350, 383
Transformaciones sin difusión, 350, 352-357
martensita, 352-357
transformación por enfriamiento continuo diagrama, 355
Transición dúctil-frágil temperatura, 260
Transistor de unión bipolar, 623
Transistores,
de cruce bipolar, 623
de efecto de campo, 623
Translucidez, 572
Transparencia, 572
Tratamiento de la disolución, 368
Tratamiento térmico, 343-388
de acero, 383
definido, 344
Tratamientos superficiales y prevención de la corrosión, 691
Tratamientos térmicos, 425
Trayectoria del proceso, 152

U

Unidad de masa atómica, 24
Unión iónica, 24, 30
cociente de radio, 35-36
naturaleza no direccional de, 31, 35, 55
número de coordinación, 35
Unión *p-n*, 621
Unión secundario (unión van der Waals), 50-52
Unión van der Waals, 24, 50-52, 77
Uniones físicas, 50
Uniones secundarias, 27, 53
Uranio, 27, 72, 413

V

Valencia, ion cargado, 31
Valoración del impacto ambiental, 745
Variables de estado, 296
Vector de Burgers, 121-122, 143, 207
Velocidad de deriva, 525
Vibración térmica, 154
Vidrio de borosilicato, 454
Vidrio-E, 455
Vidrio laminado, 226
Vidrio templado, 223
Vidrios, 8, 57, 62, 448-468
borosilicato, 454
clasificación eléctrica de, 558
coloración, 573-575
comportamiento mecanico del vidrio de seguridad, 225-227
esmaltes, 455
formadores de la red, 453
intermedios, 454
modificadores de la red, 454
proceso de, 458-466
calcinando, 459
colada de barbotina, 459
colada por fusión, 458
desvitrificación controlada, 459
formación del vidrio, 459
proceso a la forma final, 463
proceso a la forma neta aproximada, 463
proceso biomimético, 462-463
proceso sol-gel, 459
síntesis autopropagada a altas temperaturas, 463-464
propiedades mecánicas de,
fractura frágil, 192, 284
modelo de grietas de Griffith, 194, 195
módulo de rotura, 193
silicato vítreo, 454
silicato, 7
vidrio E, 455
Vidrios endurecidos químicamente, 224
Vidrios inorgánicos, 222-225
aislantes, 524, 547-555

DATOS FÍSICOS Y QUÍMICOS DE LOS ELEMENTOS QUÍMICOS[a]

Número atómico	Elemento	Símbolo	Masa atómica (uma)	Densidad del sólido (a 20 °C) ($Mg/m^3 = g/cm^3$)	Estructura cristalina (a 20 °C)	Temperatura de fusión (°C)	Número atómico
1	Hidrógeno	H	1.008			−259.34 (P.T.)	1
2	Helio	He	4.003			−271.69	2
3	Litio	Li	6.941	0.533	bcc	180.6	3
4	Berilio	Be	9.012	1.85	hcp	1.290	4
5	Boro	B	10.81	2.47		2092	5
6	Carbono	C	12.01	2.27	hex.	3826 (T.S.)	6
7	Nitrógeno	N	14.01			−210.0042 (P.T.)	7
8	Oxígeno	O	16.00			−218.789 (P.T.)	8
9	Flúor	F	19.00			−219.67 (P.T.)	9
10	Neón	Ne	20.18			−248.587 (P.T.)	10
11	Sodio	Na	22.99	0.966	bcc	97.8	11
12	Magnesio	Mg	24.31	1.74	hcp	650	12
13	Aluminio	Al	26.98	2.70	fcc	660.452	13
14	Silicio	Si	28.09	2.33	dia. cub.	1414	14
15	Fósforo	P	30.97	1.82	ortho.	44.14	15
16	Azufre	S	32.6	2.09	ortho.	115.22	16
17	Cloro	Cl	35.45			−100.97 (P.T.)	17
18	Argón	Ar	39.95			−189.352 (P.T.)	18
19	Potasio	K	39.10	0.862	bcc	63.71	19
20	Calcio	Ca	40.08	1.53	fcc	842	20
21	Escandio	Sc	44.96	2.99	fcc	1541	21
22	Titanio	Ti	47.90	4.51	hcp	1670	22
23	Vanadio	V	50.94	6.09	bcc	1910	23
24	Cromo	Cr	52.00	7.19	bcc	1863	24
25	Manganeso	Mn	54.94	7.47	cubic	1246	25
26	Hierro	Fe	55.85	7.87	bcc	1538	26
27	Cobalto	Co	58.93	8.8	hcp	1495	27
28	Níquel	Ni	58.71	8.91	fcc	1455	28
29	Cobre	Cu	63.55	8.93	fcc	1084.87	29
30	Cinc	Zn	65.38	7.13	hcp	419.58	30
31	Galio	Ga	69.72	5.91	ortho.	29.7741 (P.T.)	31
32	Germanio	Ge	72.59	5.32	dia. cub.	938.3	32
33	Arsénico	As	74.92	5.78	rhomb.	603 (T.S.)	33
34	Selenio	Se	78.96	4.81	hex.	221	34
35	Bromo	Br	79.90			−7.25 (P.T.)	35
36	Kriptón	Kr	83.80			−157.385	36
37	Rubidio	Rb	85.47	1.53	bcc	39.48	37
38	Estroncio	Sr	87.62	2.58	fcc	769	38
39	Itrio	Y	88.91	4.48	hcp	1522	39
40	Circonio	Zr	91.22	6.51	hcp	1855	40
41	Niobio	Nb	92.91	8.58	bcc	2469	41
42	Molibdeno	Mo	95.94	10.22	bcc	2623	42

[a] Para completar la lista, *véase* el Apéndice 1.

Número atómico	Elemento	Símbolo	Masa atómica (uma)	Densidad del sólido (a 20 °C) ($Mg/m^3 = g/cm^3$)	Estructura cristalina (a 20 °C)	Temperatura de fusión (°C)	Número atómico
43	Tecneico	Tc	98.91	11.50	hcp	2204	43
44	Rutenio	Ru	101.07	12.36	hcp	2334	44
45	Rodio	Rh	102.91	12.42	fcc	1963	45
46	Paladio	Pd	106.4	12.00	fcc	1555	46
47	Plata	Ag	107.87	10.50	fcc	961.93	47
48	Cadmio	Cd	112.4	8.65	hcp	321.108	48
49	Indio	In	114.82	7.29	fct	156.634	49
50	Estaño	Sn	118.69	7.29	bct	231.9681	50
51	Antimonio	Sb	121.75	6.69	rhomb.	630.755	51
52	Teluro	Te	127.60	6.25	hex.	449.57	52
53	Yodo	I	126.90	4.95	ortho.	113.6 (P.T.)	53
54	Xenón	Xe	131.30			− 111.7582 (P.T.)	54
55	Cesio	Cs	132.91	1.91 (− 10°)	bcc	28.39	55
56	Bario	Ba	137.33	3.59	bcc	729	56
57	Lantano	La	138.91	6.17	hex.	918	57
58	Cerio	Ce	140.12	6.77	fcc	798	58
59	Praseodimio	Pr	149.91	6.78	hex.	931	59
60	Neodimio	Nd	144.24	7.00	hex.	1021	60
61	Promecio	Pm	(145)		hex.	1042	61
62	Samario	Sm	150.4	7.54	rhomb.	1074	62
63	Europio	Eu	151.96	5.25	bcc	822	63
64	Gadolinio	Gd	157.25	7.87	hcp	1313	64
65	Terbio	Tb	158.93	8.27	hcp	1356	65
66	Disprosio	Dy	162.50	8.53	hcp	1412	66
67	Holmio	Ho	164.93	8.80	hcp	1474	67
68	Erbio	Er	167.26	9.04	hcp	1529	68
69	Tulio	Tm	168.93	9.33	hcp	1545	69
70	Iterbio	Yb	173.04	6.97	fcc	819	70
71	Lutecio	Lu	174.97	9.84	hcp	1.663	71
72	Hafnio	Hf	178.49	13.28	hcp	2.231	72
73	Tántalo	Ta	180.95	16.67	bcc	3.020	73
74	Wolframio	W	183.85	19.25	bcc	3.422	74
75	Renio	Re	186.2	21.02	hcp	3.186	75
76	Osmio	Os	190.2	22.58	hcp	3.033	76
77	Iridio	Ir	192.22	22.55	fcc	2.447	77
78	Platino	Pt	195.09	21.44	fcc	1769.0	78
79	Oro	Au	196.97	19.28	fcc	1064.43	79
80	Mercurio	Hg	200.59			−38.836	80
81	Talio	Tl	204.37	11.87	hcp	304	81
82	Plomo	Pb	207.2	11.34	fcc	327.502	82
83	Bismuto	Bi	208.98	9.80	rhomb.	271.442	83
92	Uranio	U	238.03	19.05	ortho.	1135	92



Este libro de texto cubre las propiedades físicas, aplicaciones y aspectos relevantes asociados con los materiales para uso en ingeniería, incluyendo los más recientes avances en este campo. Trata la mayor parte de las categorías de los materiales: metales, cerámicas, vidrios, polímeros, semiconductores, etc., ofreciendo un detallado estudio de los materiales utilizados para la alta tecnología.

En la traducción-adaptación de este texto se ha respetado estrictamente el contenido original de la obra, a excepción de los Capítulos 11, 13 y 14, 'Metales', 'Polímeros' y 'Materiales Compuestos', que han sido modificados en su totalidad. En el texto original, se da una formación muy abreviada y descriptiva sobre estos materiales. Para esta versión en español se ha aumentado su extensión, y sobre todo, se ha cambiado el enfoque didáctico, omitiendo la parte descriptiva para insistir en la relación estructura- propiedades, cuyo conocimiento permite la comprensión de estos materiales y su futuro desarrollo.

El manual incluye numerosos ejemplos, ejercicios y más de 350 problemas como refuerzo para que el alumno trabaje por su cuenta



Incluye ejemplos de software comercial en el área de Ciencia e Ingeniería de materiales, una abundante librería de imágenes asi como programas desarrollados y muchos experimentos de laboratorio hechos en la Universidad de California.





www.pearsoneducacion.com